Untersuchungen zur Änderung des Verdrillungswinkels mesitylsubstituierter Aromaten in Abhängigkeit vom Aggregatzustand

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Klaus Zeitz
aus Münster in Westfalen

1980

1979

80 77

Untersuchungen zur Änderung des Verdrillungswinkels mesitylsubstituierter Aromaten in Abhängigkeit vom Aggregatzustand

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Klaus Zeitz
aus Münster in Westfalen

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Oktober 1979

Dekan: Prof. Dr. M. Hanack

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Häfelinger

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Oberhammer

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1976 bis November 1978 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Günter Häfelinger am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen angefertigt.

Ich danke meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Günter Häfelinger

für die Stellung des interessanten Themas und für sein Interesse und für wertvolle Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. Heinz Oberhammer danke ich für seine Unterstützung und die gute Zusammenarbeit im ersten Teil dieser Arbeit.

Dem Institutsdirektor Professor Dr. Ernst Bayer gilt mein Dank für die Bereitstellung der Institutseinrichtungen.

Dem Land Baden-Württemberg bin ich für die Gewährung eines Graduierten-Stipendium-Darlehens dankbar.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei den Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die mir gegebene Unterstützung.

Besonders zu danken habe ich Herrn Udo Plücken für seine geduldige und anregende Gesprächsbereitschaft im zweiten Teil dieser Arbeit.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

1.	Einleitung	1
2.	Strukturbestimmung in der Gasphase: Elektronenbeugung an 4-Fluor-2',4',6'-trimethylbiphenyl	4
2.1.	Einleitung	4
2.2.	Theorie der Elektronenbeugung	6
2.3.	Elektronenbeugungsexperiment	12
2.4.	Strukturbestimmung	14
2.4.1.	Bestimmung der experimentellen Intensitäten	14
2.4.2.	Ermittlung und Verbesserung des atomaren Untergrundanteils sowie Berechnung der theoretischen Radialverteilungsfunktion	17
2.4.3.	Optimierung der Molekülparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MKF)	22
2.5.	Ergebnis und Diskussion	24
3.	Strukturanalyse im flüssigen Aggregatzustand: Lanthaniden-induzierte ^1H - NMR - Shiftmessung	31
3.1.	Anwendungsorientierte Theorie	31
3.1.1.	Die paramagnetische lanthaniden-induzierte Verschiebung (LIS)	33
3.1.2.	Die lanthaniden-induzierte Verschiebung als dipolare oder Pseudokontakt-Wechselwirkung	34
3.2.	Bestimmung der experimentellen LIS - Werte	38
3.3.	^1H - NMR - lanthaniden-induzierte Shiftmessungen an Mesitylpyridinen	44

3.3.1. Darstellung der Mesitylpyridine 45

3.3.2. Durchführung und Auswertung der ^1H - NMR - LIS - Messungen 47

3.3.3. Bestimmung der absoluten, extrapolierten und der relativen LIS - Werte 55

3.3.4. Diskussion der ^1H - NMR - LIS -Meßergebnisse 66

3.4. Quantitative Auswertung von ^1H - NMR - LIS - Messungen als Versuch zur Strukturaufklärung organischer Moleküle 73

3.4.1. Korrelation experimenteller LIS - Werte mit den nach der für dipolare Wechselwirkung vollständigen Gleichung 3.5. berechneten Δ_i - Werten 74

3.4.2. Korrelation gemessener ^1H - NMR - LIS - Werte mit berechneten Δ_i - Werten unter der Annahme axialsymmetrischer Addukte (Gl. 3.1.) 77

3.4.3. Versuche zur Bestimmung des Verdrillungswinkels ϕ in Mesitylpyridinen durch quantitative Auswertung der ^1H - NMR - LIS - Experimente 82

3.4.3.1. Die Konstante K in Gl. 3.1. als Maß für die Vertrauenswürdigkeit der Berechnungen nach Gl. 3.1. 89

3.4.3.2. Ergebnisse der Berechnungen zur Strukturanalyse von 3- und 4-Mesitylpyridin mittels ^1H - NMR - LIS - Messungen 106

3.4.3.3. Diskussion der Ergebnisse aus den Berechnungen 120

3.5. Kurzer, kritischer Überblick über Entwicklung und Stand der Strukturanalyse mittels ^1H - NMR - LIS - Messungen an hand ausgewählter Veröffentlichungen 126

4.	Experimenteller Teil	129
4.1.	Allgemeines	129
4.1.1.	Geräte	129
4.1.2.	Chemikalien	130
4.2.	Darstellungen der Mesitylpyridine	131
4.2.1.	Allgemeine Vorschrift	131
4.2.2.	Spezielle Aufarbeitungsbedingungen und Eigenschaften der Mesitylpyridine	131
4.2.3.	Spektren	133
5.	Zusammenfassung	137
6.	Literaturverzeichnis	140
Anhang		147
Lebenslauf		

1. EINLEITUNG

Die moderne Chemie unterscheidet sich meines Erachtens von der Alchemie früherer Zeiten darin, daß das physikalische und chemische Verhalten der einzelnen Elemente mit den elementaren Zusammenhängen im Periodensystem und das der durch Verknüpfung einzelner Atome entstandenen Moleküle mit ihrer physikalisch meßbaren Struktur zu erklären versucht wird.

Vor diesem sehr allgemein formulierten Hintergrund sollte in dieser Arbeit konkret untersucht werden, wie sich der dihedrale Winkel zwischen den Ringebenen in Mesitylsubstituierten Benzolverbindungen bei Wechsel des Aggregatzustandes verändert.

Ausgangspunkt dieser Fragestellung ist der Versuch, die ^{1}H-NMR-spektroskopisch gemessene Aufspaltung der ortho- und para-Methylprotonen des Mesitylsubstituenten[1-3] als Maß für die Größe des im Aromaten induzierten diamagnetischen Ringstromes bzw. des mit ihm gekoppelten Magnetfeldes zu werten. Wegen der Anisotropie dieses Ringstrom - Magnetfeldes ist deshalb der Ort der ortho-Methylgruppen im genannten Magnetfeld bzw. relativ zum betrachteten Aromaten von hervorragenden Interesse[4-6]. Neben den Bindungsabständen und -winkeln bestimmt dabei vor allem der Winkel der beiden Ringebenen zueinander die Anordnung der interessierenden Methylgruppen im Magnetfeld des betrachteten Aromaten.

Direkte Strukturbestimmungen in der Gasphase und im Kristallzustand sind klassische Methoden: Elektronen-, Neutronenbeugung sowie Mikrowelleninterferenzen und Beugung von Röntgenstrahlen, doch für den einer ^{1}H-NMR - Messung angemessenen flüssigen bzw. gelösten Zustand bleiben die Probleme aktueller Arbeitsgebiete: ^{1}H-NMR - Messung in nematischer, d.h. Flüssigkristall-Phase sowie lanthaniden-induzierte Shiftmessungen (LIS), ebenfalls im ^{1}H-NMR - Experiment.

Während eine Röntgenstrukturbestimmung für 4-Jod-2',4',6'-trimethylbiphenyl bekannt war [7], wird im ersten Teil dieser Arbeit eine Elektronenbeugungsstrukturbestimmung der dafür wegen des relativ hohen Dampfdrucks geeignet erscheinenden, analogen Fluorverbindung folgen [8].

Für den Versuch einer Strukturanalyse in flüssiger Phase wurde im Rahmen dieser Arbeit die zweite der oben angeführten Methoden gewählt: durch Zusatz von Lanthanid-Chelatkomplexen - hier $Eu(fod)_3$ - wird dabei durch den Paramagnetismus des Zentralions ein inneres, paramagnetisches Magnetfeld dem im ^{1}H-NMR - Experiment von außen angelegten überlagert. Bei einer gegebenen Vorzugsorientierung des Moleküls relativ zum Verschiebungszentrum Europium, zu erreichen z.B. durch den Ersatz des Benzols mit Pyridin und dessen basischen Stickstoffatom als Adduktzentrum, werden dabei die im ^{1}H-NMR - Spektrum zu beobachtenden Signale geometrieabhängig unterschiedlich stark durch das innere Zusatzfeld beeinflußt.

Dazu geeignetes 2-, 3- und 4-Mesitylpyridin mußte zu dem

Zweck erstmals synthetisiert werden.
Bei der Auswertung der experimentell ermittelten Zusatzverschiebungen rückten die Probleme dieser Strukturaufklärungsmethode zunehmend in den Vordergrund, so daß der zweite Teil dieser Arbeit eher die Methode und weniger die gesuchten Strukturdaten thematisiert. Auf eine Zusammenstellung und Diskussion heute bekannter Biphenylstrukturen für die verschiedenen Aggregatzustände sowie entsprechenden Berechnungen bezüglich des energetisch optimalen Verdrillungswinkels sowie der Rotationsbarrieren sei deshalb auf die Dissertation von M. Beyer [9] verwiesen.

2. STRUKTURBESTIMMUNG IN DER GASPHASE : ELEKTRONENBEUGUNG AN 4-FLUOR-2',4',6'-TRIMETHYLBIPHENYL

Bevor im Folgenden die Ergebnisse der ausgeführten Strukturbestimmung des 4-Fluor-2',4',6'-trimethylbiphenyl wiedergegeben und diskutiert werden, wird nach einer kurzen Einleitung zunächst eine gedrängte Einführung in die Theorie der Elektronenbeugung vorangestellt, der dann die Beschreibung des Experiments wie auch der Gang der Auswertung folgt.

2.1. Einleitung

Strukturuntersuchungen an Biphenylverbindungen sind vorwiegend zur Bestimmung des Verdrillungswinkels ϕ zwischen den Ringebenen ausgeführt worden. Das Ausmaß der Verdrillung ist dabei abhängig von Anzahl, Art und Größe der zur Ringverknüpfung ortho-ständigen, sterisch allein wirksamen Substituenten und dem im Experiment vorgegebenen Aggregatzustand.

Eine grobe Unterteilung von 26 Röntgen- [7,10-34], 10 Elektronenbeugungs- [26,35-39] und 16 in flüssig-kristalliner, d.h. nematischer Phase [40-44] ausgeführten Strukturbestimmungen bietet folgendes Bild: Biphenylverbindungen ohne ortho-Substituenten zeigen einen Verdrillungswinkel von ca. 30-45°, wobei das unsubstituierte Biphenyl [10-13] und

die 4,4'-Dihydroxy- [14,15] sowie 4,4'-Difluorbiphenyle [22] mit koplanarer Anordnung im kristallinen Zustand als Ausnahmen gelten müssen. Die Einführung eines ortho-Substituenten verstärkt die Verdrillung um ca. 15° auf ungefähr 45-60°, während im zwei- oder mehrfach ortho-substituierten Biphenylderivat die Ringebenen mit 60° oder mehr - der bisher größte wurde mit 86,7(5)° für Decachlorbiphenyl [24] gefunden - gegeneinander verdrillt sind.

Mit zunehmender Größe des Substituenten steigt erwartungsgemäß das Ausmaß der Verdrillung an. So ergaben Elektronenbeugungsmessungen bei 2,2'-Dihalogenbiphenylen [26,37,39] eine Aufweitung von 60° für Fluor [37] auf 79° für Jod [39], und Röntgenstrukturbestimmungen führten beim Decachlorbiphenyl [24] zu einem um 25° größeren Verdrillungswinkel als bei der analogen Fluorverbindung [25].

Für den flüssigen Zustand bzw. in nematischer, flüssigkristalliner Phase wurden dabei immer Verdrillungswinkel gefunden, die im Mittel etwas kleiner als die für die Gasphase, jedoch größer als oder gleichgroß wie für den Kristallzustand waren.

Der hier untersuchten Verbindung analoge Festkörperstrukturbestimmung von 4-Jod-2',4',6'-trimethylbiphenyl [7] ergab einen Verdrillungswinkel von 84(1)°. Für solch große Verdrillungswinkel liegt bisher keine vergleichende Strukturbestimmung im Gaszustand vor und es war interessant, wie sich hier Gas- und Festkörperzustand unterscheiden würden.

2.2. Theorie der Elektronenbeugung

Im Elektronenbeugungsexperiment trifft ein Elektronenstrahl auf Moleküle im Gasraum, wird als Welle daran gebeugt und erzeugt auf einer Photoplatte ein Interferenzbild, das die Informationen über die Molekülstruktur enthält und das zu entschlüsseln ist.

Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und - im Wesentlichen - den Atomen ist stärker als bei der Röntgen- oder Neutronenbeugung, so daß relativ geringe Substanzmengen zur Aufnahme eines Beugungsbildes ausreichen.

Dabei wird die Anwendung dieser Strukturbestimmungsmethode aus zwei Gründen auf Moleküle mit höchstens 30-50 Atomen eingeschränkt: der Dampfdruck der Substanz muß unter den experimentellen Bedingungen hoch genug sein, und es muß sich ein möglichst profiliertes Beugungsbild ergeben, in dem die verschiedenen interatomaren Abständen - und nur diese werden bestimmt - zukommenden Interferenzen noch gut zu unterscheiden sein müssen.

Kurz gesagt werden nun die Informationen über die Molekülstruktur aus dem Experiment auf die Weise gewonnen, daß man mit einem Molekülmodell nach der geometrischen Streutheorie ein Beugungsbild theoretisch berechnet und dieses durch Variation des Modells so lange dem experimentellen annähert, bis eine befriedigende Übereinstimmung gefunden wird.

Die zur Berechnung der gesamten, vom Streuparameter s abhängigen Streuintensität - sie entspricht bis auf die

Sektorfunktion dem experimentellen Beugungsbild - benutzte Formel [45] lautet (Gleichung 2.1.):

$$I_{tot}(s) = \frac{1}{L^2}\left[\left|\sum_{i=1}^{N} \frac{S_i}{s^4} + \sum_{i=1}^{N} f_i^2(s)\right|\right. \qquad \text{Gl. 2.1.a}$$

$$\left. + \left|\sum_{i \neq}^{N} \sum_{j}^{i-1} f_i(s) f_j(s) \cos(\eta_i(s) - \eta_j(s)) \right.\right.$$

$$\left.\left. \times \frac{\sin(s r_{ij})}{s r_{ij}} e^{-\frac{l_{ij}^2}{2} s^2}\right|\right] \qquad \text{Gl. 2.1.b}$$

mit dem Streuparameter s: $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\frac{\vartheta}{2}$ Gl. 2.2.

und: λ Wellenlänge des Elektronenstrahls, bei ca. 60 KV ungefähr 0.05 Å

ϑ Streuwinkel, Winkel zwischen gestreutem und nicht gestreutem Elektronenstrahl

L Kameralänge, Abstand Düse - Photoplatte

N Anzahl der Atome im Molekül

f_i Realteil der Streuamplituden der Atome i und j,
f_j nach J. Haase berechnet [46]

η_i Streuphasen der Atome i und j, nach J Haase
η_j berechnet [46]

S_i inelastischer Streuquerschnitt, nach L. Bewilogua berechnet [47]

r_{ij} Abstand zwischen den Atomen i und j

l_{ij} Schwingungsamplitude für Atome i und j

Neben dem ersten Term in Gl. 2.1.a für den inelastischen Streuanteil an den Atomen stellen die beiden folgenden

Summenterme in Gl. 2.1.a+b zwei Gruppen einer quadratischen Matrix dar, deren Elemente den Produkten der einzelnen Streuamplituden und -phasen entsprechen. Der zweite quadratische Term stellt die Hauptdiagonale der Matrix dar und umfaßt den elastischen, nur den einzelnen Atomen zuzuschreibenden Anteil der Streuintensität, während der dritte - d.i. Gl. 2.1.b - als Doppelsumme alle übrigen Matrixelemente mit dem hier interessierenden, molekularen und strukturabhängigen Streuanteil erfaßt. In Gleichung 2.3. sind die beiden atomaren Anteile - d.i. Gl. 2.1.a - in $I_{at}(s)$ zusammengefaßt:

$$I_{tot}(s) = I_{at}(s) + I_{mol}(s) \quad . \qquad \text{Gl. 2.3.}$$

Die Streuamplituden $f_i(s)$ erhält man in der 1. Born'schen Näherung [49] nach Gleichung 2.4.

$$f_i(s) = \frac{2me^2}{s^2\hbar^2}\left(Z_i - F(s)\right) \qquad \text{Gl. 2.4.}$$

oder - wie in dieser Arbeit - nach J. Haase [46] mit dem Partialwellenansatz (siehe Kapitel "Strukturbestimmung"). Die entscheidende Aussage steht im Term für die molekulare Streuintensität mit den Parametern r_{ij} und l_{ij}, d.h. den Strukturvariablen für die interatomaren Abstände sowie ihren Schwingungsamplituden. Dies sind die gesuchten Strukturdaten, die es durch optimale Anpassung an das Experiment zu bestimmen gilt.

In der Form der Gleichung 2.1. beinhalten die Ausdrücke mit r_{ij} und l_{ij} sowohl die gleichwahrscheinliche Verteilung der Moleküle über alle Raumlagen als auch die der Gaußverteilung entsprechende Einnahme verschiedener

Schwingungszustände.

Gleichung 2.1. liegt die Vorstellung zugrunde, daß für die einlaufenden Elektronenwellen die Atome des Moleküls Quellen neuer, auslaufender und gebeugter Wellen sind, deren relative Phasen durch die Lage der Atome zueinander - also durch die Molekülstruktur - festgelegt sind. Das Quadrat der Amplituden der gestreuten Wellen - bzw. das Produkt ihres Real- und Imaginärteils - entspricht dabei physikalisch der Streuintensität, hier als Funktion des Streuparameters s angegeben.

Einige vereinfachende Annahmen sind in dieser Vorstellung enthalten [50]:

- der Elektronenstrahl ist monochromatisch
- das Streuvolumen ist infinitesimal klein, damit jeder Punkt auf der Photoplatte einem Beugungsabstand/-winkel entspricht
- Mehrfachstreuungen werden ausgeschlossen
- apparative Streuungen werden nicht berücksichtigt
- nur die Atome streuen, unterschiedliche Ladungsverteilung auf grund chemischer Bindungseinflüsse wird vernachlässigt
- jedes Molekül streut für sich allein, Wechselwirkungen der Moleküle untereinander werden bei den experimentell vorgegebenen, geringen Drucken nicht angenommen.

Wegen $f_i^2(s) \sim s^{-4}$ - nach Gl. 2.4. - nimmt die Gesamtintensität I_{tot} mit wachsendem s stark ab, und man kompensiert dies durch eine oberhalb der Photoplatte angebrachte Sektorblende. Ihre Form entspricht ungefähr einer Funktion

$\varphi \sim s^3$, so daß sie für kleine Streuwinkel fast geschlossen ist und sich bei zunehmendem Streuwinkel exponentiell öffnet. Da ihre Form jedoch nicht exakt bestimmt werden kann, wird in der weiteren Auswertung mit relativen Intensitäten M(s) gearbeitet, in denen die Sektorfunktion eliminiert ist, und die zusätzlich mit s multipliziert wird:

$$s\,M(s)^{theo} = s\frac{\varphi\, I_{mol}(s)}{\varphi\, I_{at}(s)} \qquad \text{Gl. 2.5.}$$

mit φ als Sektorblendenfunktion.

Einsetzen von 2.1. entsprechend 2.3. in 2.5. ergibt:

$$s\,M(s)^{theo} = \sum_{i \neq j}^{N} \sum^{i-1} c_{ij}(s) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} e^{-\frac{l_{ij}^2}{2} s^2} \qquad \text{Gl. 2.6.}$$

mit

$$c_{ij}(s) = \frac{f_i(s) f_j(s) \cos(\eta_i(s) - \eta_j(s))}{\sum_{i=1}^{N} f_i^2(s) + \frac{S_i}{s^4}} . \qquad \text{Gl. 2.7.}$$

Dieser theoretischen steht die experimentelle Intensitätsfunktion gegenüber:

$$s\,M(s)^{exp} = s\frac{\varphi\,(I_{tot}(s) - I_u(s))}{\varphi\, I_u(s)} \qquad \text{Gl. 2.8.}$$

in der $I_u(s)$ der graphisch zu ermittelnde "Untergrund" ist und dem theoretischen atomaren Intensitätsanteil $I_{at}(s)$ entspricht. Seine Ermittlung ist im Abschnitt "Strukturbestimmung" beschrieben.

Mit dieser sogenannten modifizierten Intensitätsfunktion

s M(s) wird das Modell über die Gl. 2.6. an das durch Gl. 2.8. beschriebene experimentelle Ergebnis angepaßt.
Die modifizierte Intensitätsfunktion ist eine um Null oszillierende Funktion, die - wie allgemein Streuvorgänge Fouriertransformationen vom realen in den reziproken Raum darstellen - das Molekül im reziproken Raum eindimensional abbildet. Kurze interatomare Abstände entsprechen dabei weit auseinanderliegenden Extrema im Beugungsbild und umgekehrt, demzufolge ein möglichst großer s-Bereich in der Messung einer hohen Auflösung entgegenkommt.
Da bei der Berücksichtigung der Molekülschwingungen von Null bis Unendlich integriert wird, das Experiment jedoch mit dem Maximalwert $s_{max} = 35\ \text{Å}^{-1}$ endlich bleibt, korrigiert man diesen Fehler, indem M(s) mit einer Dämpfungsfunktion $e^{-\gamma^2 s^2}$ multipliziert wird. Dadurch wird M(s) für s_{max} vernachlässigbar klein und die Schwingungsamplituden künstlich vergrößert bzw. die Gaußverteilungskurven für die Abstände verbreitert, da sie von $\exp(-\frac{1}{2} l_{ij}^2 s^2)$ in $\exp(-(\frac{1}{2} l_{ij}^2 + \gamma^2) s^2)$ überführt wurden. Je stärker dabei die Dämpfung wird, d.h. je kleiner s_{max} ist, umso schlechter wird die Auflösung der einzelnen Gaußkurven.
Stellt das beobachtete Beugungsbild die Fouriertransformation des Moleküls aus dem realen $r_{ij}(\text{Å})$-Raum in den reziproken $s(\text{Å}^{-1})$-Raum dar,

$$g(s) = \int_0^\infty f(r)\ \sin(s r_{ij})\ dr \qquad \text{Gl. 2.9.}$$

mit $g(s) \sim s\ M(s)$, so läßt sich daraus nach

$$f(r) = \int_0^\infty g(s)\ \sin(s r_{ij})\ ds \qquad \text{Gl. 2.10.}$$

die eindimensionale Darstellung des Moleküls zurücktrans-

formieren. Die so erhaltene Radialverteilungsfunktion f(r) zeigt in ihrer graphischen Darstellung anschaulich die wahrscheinliche Verteilung der interatomaren Abstände an. Exakt läßt sich diese Transformation für mehratomige Moleküle ($N>2$) nicht mehr durchführen, da die r- und s-abhängigen Größen in Gl. 2.6. nur näherungsweise separiert werden können. Die Strukturparameter werden deshalb nicht durch Optimierung der Radialverteilungsfunktion f(r), sondern der modifizierten Intensitätsfunktion s M(s) bestimmt.

2.3. Elektronenbeugungsexperiment

4-Fluor-2',4',6'-trimethylbiphenyl wurde nach einer allgemeinen Vorschrift (Gomberg-Bachmann-Reaktion zur Synthese von Biphenylverbindungen) aus diazotiertem p-Fluoranilin und Mesitylen von F.Hack [4] dargestellt. Nach mehrfacher Umkristallisation aus Methanol wurde es DC-rein im Beugungsexperiment eingesetzt.

Mit dem Gas-Elektronen-Diffraktographen KD-G2 der Firma Balzers, Lichtenstein [51], wurden für zwei verschiedene Kameraabstände (500 und 250 mm) jeweils vier Aufnahmen der genannten Substanz sowie eine an ZnO-Pulver zur exakten Wellenlängenbestimmung bei ca. 60 KV Beschleunigungsspannung aufgenommen.

Die bei 67°C schmelzende Verbindung ergab unter den in Tabelle 2.1. zusammengestellten experimentellen Bedingun-

gen gut auswertbare Ergebnisse.

Tabelle 2.1. Experimentelle Aufnahmebedingungen im Elektronenbeugungsexperiment

Kameraabstand (mm)	500	250
Beschleunigungsspannung (KV)	60	60
Druck im Tubus (Torr)		
a) vor der Aufnahme	10^{-6}	10^{-6}
b) während der Aufnahme	$1\text{-}2\ 10^{-5}$	$1\text{-}2\ 10^{-5}$
Temperatur (°C)		
a) Probenbehälter	130	120
b) Düse	110	115
Düsendurchmesser (mm)	0.5	0.5
Belichtungszeit (sec)	60-100	120-210
Wellenlänge λ (Å)	0.04936(1)	0.04939(1)
Plattenbezeichnung	Z1-Z5	Z6-Z10
Ausgewertete Platten		
a) Substanz	Z3/Z4	Z9/Z10
b) Eichmessung (ZnO)	Z5	Z6

Zwei Photoplatten pro Kameraabstand mit Belichtungszeiten von 90/100 sec (500 mm) und 180/210 sec (250 mm) wurden ausgewählt und getrennt ausgewertet.

2.4. Strukturbestimmung

Die Auswertung der Meßdaten zur Bestimmung der Molekülstruktur erfolgt in drei Schritten:

1.) Bestimmung der experimentellen Intensitäten
2.) Ermittlung und Verbesserung des atomaren Untergrundanteils und Berechnung der theoretischen Radialverteilungsfunktion
3.) Optimierung der Molekülparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MKF)

2.4.1. Bestimmung der experimentellen Intensitäten

Mit einer Photometriereinheit der Firma Kipp und Zonen, Delft, Holland, wurden die Lichtdurchlässigkeiten der ausgewählten Photoplatten in einem Winkelbereich von ca. 120^{o} und in Schritten von 0.1 mm vermessen.
Dabei durchstrahlt ein fokussiertes Lichtbündel die Photoplatte und erzeugt einen der Plattenschwärzung entsprechenden Photostrom. Dieser wird mit Hilfe eines Digitalvoltmeters registriert und über einen Drucker als Transmissionswerte $T_k(r_i)$ in Form von Zahlenreihen ausgegeben.
Auf Lochkarten übertragen lassen sich mit dem Programm INTSEC hieraus die s-abhängigen Intensitäten berechnen, wobei gleichzeitig die genauen Wellenlängen aus der Eichmessung bestimmt und verwertet werden.
Mit Gleichung 2.11. erhält man die r-abhängigen Werte für die Plattenschwärzung,

$$S_k(r_i) = \log \frac{T_{1k} - T_{0k}}{T'_k(r_i) - T_{0k}} \qquad \text{Gl. 2.11.}$$

mit S_k Schwärzung der Platte k

r_i Abstand vom Zentrum des Beugungsbildes, dem Plattenmittelpunkt

T_{0k} Dunkelstrom der Platte k

T_{1k} Maximale Durchlässigkeit der Platte k an unbelichteter Stelle, d.i. die Plattenmitte

T'_k Transmission der Platte k, geglättet nach der Spencer-15-Formel [52],

und über Gleichung 2.12. die relativen Intensitäten,

$$I(r_i)^{exp}_{tot,k} = S_k(r_i) + a\, S^2_k(r_i) \qquad \text{Gl. 2.12.}$$

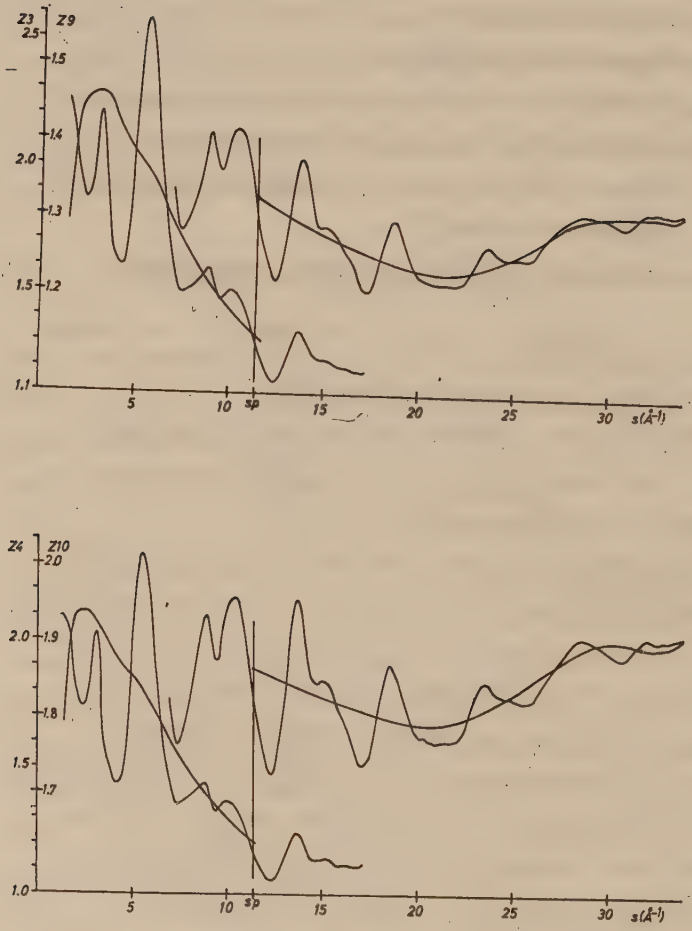
mit a = 0.05 als empirischer Konstante,

die dann mit einer Dämpfungsfunktion zur Abflachung der Kurve in s-abhängige Intensitäten $I^{exp}_{tot}(s)$ umgerechnet und im Output von INTSEC ausgedruckt werden.

Für den Kameraabstand von 500 mm wurden die Platten Z3/Z4 in einem s-Wertebereich von 1.4-17 $Å^{-1}$, für den von 250 mm Z9/Z10 im Bereich von 7-34 $Å^{-1}$ in Schritten von 0.2 $Å^{-1}$ ausgewertet. Für den ganzen s-Bereich wurden die Paare Z3/Z9 und Z4/Z10 im sogenannten Splicepunkt sp mit s = 11.4 $Å^{-1}$ zusammengestellt. Die $I^{exp}_{tot}(s)$ - Intensitäten sowie die verbesserten $I_u(s)$ - Kurven sind in Abbildung 2.1. für Z3/Z9 (oben) und Z4/Z10 (unten) dargestellt und in Tabelle 2.2. und 2.3. im Anhang wiedergegeben.

Zur Eichung der Wellenlänge wurden die Aufnahmen Z5/500 mm

Abbildung 2.1. Experimentelle Intensitätskurve $I_{tot}^{exp}(s)$ mit eingezeichnetem atomaren Untergrund $I_u(s)$ und Splicepunkt sp(s=11.4 $Å^{-1}$) für Z3/Z9 (oben) und Z4/Z10 (unten)



und Z6/250 mm herangezogen: mehrere Beugungsringe wurden in ihrem Durchmesser bestimmt, bekannten Miller'schen Indices für ZnO zugeordnet und daraus mit dem INTSEC-Programm die exakte Wellenlänge des Elektronenstrahls und der s-Skala gewonnen.

2.4.2. Ermittlung und Verbesserung des atomaren Untergrundanteils sowie Berechnung der theoretischen Radialverteilungsfunktion

Zunächst war der atomare Untergrundanteil $I_u(s)$ der experimentellen Intensitäten graphisch zu ermitteln: eine möglichst glatte Kurve schneidet die Peaks von $I_{tot}^{exp}(s)$ in Abb. 2.1. so, daß die Differenzkurve $I_{tot}^{exp}(s) - I_u(s)$ angenähert um Null oszilliert. Dividiert man die dieser Differenzkurve entsprechenden Werte mit denen für $I_u(s)$ und multipliziert mit s nach Gl. 2.8., so erhält man die für das Plattenpaar Z4/Z10 in Abbildung 2.2. durch Punkte dargestellte experimentelle, modifizierte molekulare Intensitätsfunktion.

Des weiteren wurde in einer SUBROUTINE COO(PR) ein Molekülmodell zur Berechnung in kartesischen Koordinaten programmiert, dem folgende Annahmen zur Vereinfachung zugrunde gelegt wurden:

1.) C_2-Symmetrie für das Gesamtmolekül

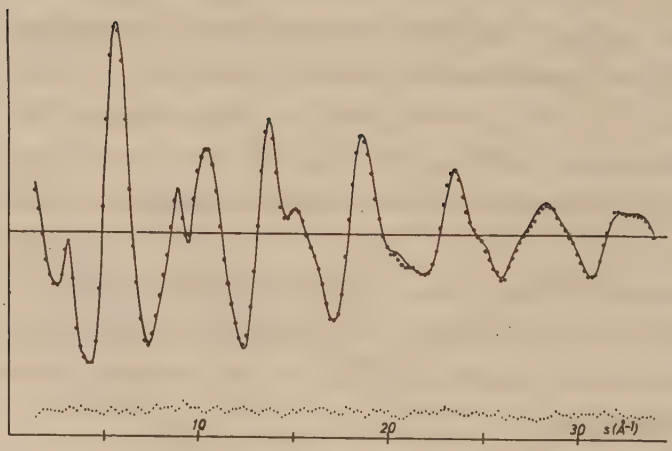
2.) Planare Phenylringe mit D_{6h}-Symmetrie für das Kohlenstoffgerüst und in der Ringebene liegende Substituenten

3.) Alle (CCH) - Winkel in den Phenylringebenen betragen 120°.

4.) C_{3v} - Symmetrie für die Methylgruppen, wobei ein Wasserstoffatom in der Ringebene liegt. Bei den ortho-Methylgruppen zeigt das in der Ringebene liegende H - Atom zur para-Methylgruppe.

5.) C-H(Methyl) - Abstand = C-H(Ring) - Abstand + 0.015 Å

Abbildung 2.2. Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion und Differenzkurve $s\,M(s)^{exp} - s\,M(s)^{theo}$ (unten) für den Plattensatz Z4/Z10
..... $s\,M(s)^{exp}$, ——— $s\,M(s)^{theo}$



Mit den angegebenen Vereinfachungen konnten die 191 verschiedenen, interatomaren Abstände r_{ij} mit acht unabhängigen geometrischen Parametern berechnet werden:

- den fünf Bindungsabständen C-C(Ring), C1-C1'(Brücke), C-C(Methyl), C-F, C-H(Ring),
- den Bindungswinkeln α = $\sphericalangle$ (C1',C2',C7) und $\sphericalangle$(CCH) - Methyl, sowie
- dem Verdrillungswinkel ϕ zwischen den Phenylringebenen.

Die Schwingungsamplituden l_{ij} wurden ihren atomaren Abständen r_{ij} entsprechend und in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel in 30 Gruppen zusammengefaßt.

Mit Werten von bekannten Strukturbestimmungen verwandter Moleküle für r_{ij} und l_{ij}, angenommenen Winkeln sowie den Intensitäten $I_{tot}^{exp}(s)$ und $I_u(s)$ wurden zunächst mit dem Programm EB-1 RADIAL - ergänzt durch die SUBROUTINE COO(PR) - die Funktionen s $M(s)^{exp}$ nach Gl. 2.8. und s $M(s)^{theo}$ nach Gl. 2.6. ermittelt. Dabei wird die experimentelle Intensitätsfunktion über den Skalenfaktor RES,

$$RES = \frac{\sum_i |M^{theo}|}{\sum_i |M^{exp}|} \qquad \text{Gl. 2.13.}$$

auf die theoretische modifizierte Intensitätsfunktion normiert.

Die in c_{ij} (Gl. 2.7.) enthaltenen unelastischen Streufaktoren S_i werden nach Bewilogua [47] nach Gleichung 2.14. und die elastischen atomaren Streufunktionen $f_i(s)$ und $\eta_i(s)$ nach J.Haase [46] mit Gleichung 2.15. und 2.16. berechnet.

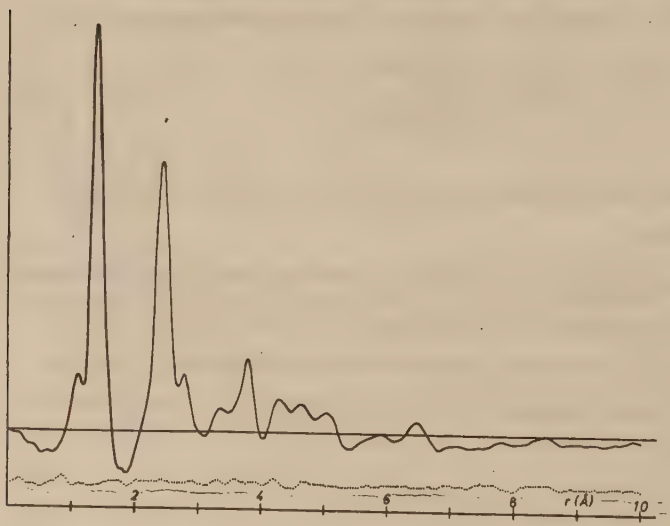
$$S_i(s,Z_i) = 1.0568 \exp\left(-\frac{1.6864 \pi Z_i^{2/3}}{10 s}\right) \qquad \text{Gl. 2.14.}$$

$$f_i(s) = \exp\left(\sum_{n=0}^{4} a_n s^n\right) \qquad \text{Gl. 2.15.}$$

$$\eta_i(s) = \sum_{n=0}^{4} b_n s^n \qquad \text{Gl. 2.16.}$$

Aus den modifizierten Intensitätsfunktionen erhält man dann durch Fouriertransformation entsprechend Gl. 2.9./10. die jeweilige Radialverteilungsfunktion f(r), in Schritten von 0.04 Å und hier bis zu Abständen von 10 Å, wie es in Abbildung 2.3. für das Plattenpaar Z4/Z10 mit den experimentellen Daten gezeigt wird.

Abbildung 2.3. Experimentelle Radialverteilungsfunktion und Differenzkurve $f(r)^{exp} - f(r)^{theo}$ für den Plattensatz Z4/Z10



Unterhalb von s = 1.4 $Å^{-1}$ wurden mangels experimenteller die theoretischen Werte von s M(s) zur Berechnung der experimentellen Radialverteilungsfunktion herangezogen. Die Konstante in der Dämpfungsfunktion γ wurde nach

$$\exp(-\gamma^2 s_{max}^2) = 0.1 \qquad \text{Gl. 2.17.}$$

bestimmt.

Der atomare Untergrundanteil wurde nun wie folgt verbessert: Abweichungen $\delta f(r)$ der experimentellen von der theoretischen Radialverteilungsfunktion in Abstandsbereichen, für die keine interatomaren Abstände im Molekül zu erwarten sind, werden auf falschen Untergrundverlauf zurückgeführt. Aus diesen $\delta f(r)$ werden entsprechende $\delta M(s)$- und $\delta I_u(s)$-Werte errechnet, mit denen schließlich die verbesserten s $M(s)^{exp}_{verb}$ - und $I_u(s)_{verb}$ - Intensitäten erhalten werden.

Ersetzt man in Gleichung 2.8. $M(s)^{exp}$ durch $M(s)^{theo}$ und berechnet damit $I_u(s)$, so erhält man den sogenannten Korrelationsuntergrund, der zur Übereinstimmung von theoretischer und experimenteller Radialverteilungsfunktion führt.

Als dritter Maßstab zur Verbesserung des Untergrundes eignet sich die Differenz zwischen experimenteller und theoretischer modifizierter Intensitätsfunktion.

Die Ergebnisse der Rechnung werden wiederum graphisch dargestellt, d.h. Abbildung 2.1. wird neu gezeichnet, überprüft und im Bedarfsfall von neuem verbessert.

Der Methode ist eine gewisse Willkür, so scheint es, nicht abzusprechen, doch bei Erfahrung und einer vergleichenden

Parallelauswertung einer zweiten Messung läßt sich eine Überanpassung vermeiden.
In dieser Arbeit wurden deshalb die genannten zwei Plattensätze völlig getrennt ausgewertet, und die recht gute Übereinstimmung der Ergebnisse in Tabelle 2.4. spricht für die korrekte Anwendung dieses Verfahrens.
Mit der Untergrundverbesserung einhergehend wurden durch Vergleich der Radialverteilungsfunktion die Parameter r_{ij} und l_{ij} für das Molekülmodell schrittweise verbessert. Dabei wurde besonders der verdrillungswinkelabhängige Anteil der interatomaren Abstände getestet, und es zeigte sich, daß im Bereich von 3.12 - 6.12 Å die f(r) - Kurve empfindlich auf eine Variation des Verdrillungswinkels anspricht.

2.4.3. Optimierung der Molekülparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MKF)

Nach der groben Verbesserung der Molekülparameter im zweiten Auswertungsschritt erfolgte nun ihre Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (MKF). Dazu wurden die modifizierten Intensitätswerte in der Form s M(s) verwendet. Um mögliche Fehler abzuschwächen - im Bereich $s < 5$ Å^{-1} wegen der relativ größten Unsicherheit im Untergrund, im Bereich $s > 30$ Å^{-1} wegen apparitiver Randstreuung und genereller Intensitätsabnahme - wurde s M(s) mit folgenden Gewichtsfunktionen 2.18. multipliziert.

Für $(s_{min} = 1.4\ \text{Å}^{-1}) \leq s \leq (s_1 = 5\ \text{Å}^{-1})$ gilt

$$W(s) = \exp(-c_1(s_1-s))$$

mit $c_1 = -\ln 0.25/s_1-s_{min}$, und

für $(s_2 = 30\ \text{Å}^{-1}) \leq s \leq (s_{max} = 34\ \text{Å}^{-1})$ gilt

$$W(s) = \exp(-c_2(s_2-s))$$

mit $c_2 = -\ln 0.1/s_{max}-s_2$.

Gl. 2.18.

Da das Programm auf die gleichzeitige Variation von maximal 16 Parametern festgelegt war, hier jedoch insgesamt 38 Parameter verfeinert werden mußten, wurde in der Regel so verfahren, daß die acht geometrischen Parameter mit Gruppen von jeweils acht Schwingungsamplituden in einem Rechengang freigegeben wurden. Im Einzelfall wurden zur Untersuchung von Einzeleffekten nur die dann interessierenden Parameter und Amplituden variiert, wobei eine sorgfältige Abstimmung der Amplituden auf das Problem wichtig war.

Auch in diesem Auswertungsschritt wurden die beiden Plattensätze getrennt bearbeitet.

Alle durchgeführten MKF - Rechnungen konvergierten problemlos. Tabelle 2.6. zeigt die Korrelationsmatrix, deren Elemente ein Maß für die wechselseitige Abhängigkeit der betrachteten Parameter im Rechenverfahren darstellt: übersteigt ein Wert den Betrag von 0.9, so sind die korrelierenden Parameter nicht mehr ausreichend aufzulösen und Konvergenz ist nicht zu erwarten.

2.5. Ergebnis und Diskussion

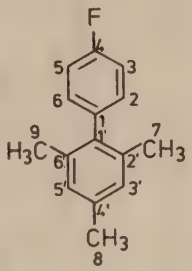
Die Ergebnisse der beiden getrennt ausgewerteten Strukturbestimmungen sowie deren Mittelwerte sind mit ihren Standardabweichungen in Tabelle 2.4. wiedergegeben. Sie stimmen innerhalb der für die gemittelten Werte angegebenen Fehlergrenzen, dem zweieinhalbfachen der letzten MKF-Berechnung, überein. Die ebenfalls aufgeführten nichtgebundenen C-C/C-F - Abstände sind auf der Basis der Mittelwerte berechnet worden.

Ein Vergleich der in Tabelle 2.5. zusammengestellten Strukturdaten aus Elektronenbeugungen in der Gasphase und Röntgenbeugungen an Einkristallen zeigt die Übereinstimmung zwischen bekannten und den in dieser Arbeit ermittelten Werten für die Bindungsabstände.

Bemerkenswert erscheinen die Angaben für die C1-C1' - Ringverknüpfung in den Elektronenbeugungsstrukturbestimmungen, die mit 1.488 Å und 1.495 Å für I und II sowie mit 1.51 Å für III und IV deutlich differieren. Eine ähnliche C1-C1' - Abstandsvergrößerung von 1.489 Å für das unsubstituierte Biphenyl auf 1.515 Å im Hexaphenylbenzol begründeten O.Bastiansen und M.Traetteberg [53] mit der zunehmenden Verdrillung zwischen den Phenylringebenen - von 42° auf 90° - und der damit einhergehenden Abnahme der Konjugation und der Bindungsfestigkeit. Dieser einfache Zusammenhang ist mit den in der Tabelle wiedergegebenen neueren Daten nicht zu verifizieren. Erstens stimmen diese Brückenabstände innerhalb der Fehlergrenzen fast überein,

Tabelle 2.4. Ergebnisse für 4-Fluor-2',4',6'-trimethylbiphenyl, Abstände in Angström (Å), Fehlergrenzen in tausendstel Angström. Zwei Plattensätze Z3/Z9 und Z4/Z10

	R_a(Z3/Z9)	R_a(Z4/Z10)	$\bar{R}_a$
C-C(Ring)	1.398(1)	1.397(1)	1.398(1)
C1-C1'	1.488(6)	1.488(6)	1.488(9)
C-C(Methyl)	1.518(3)	1.527(3)	1.522(5)
C-F	1.324(4)	1.323(6)	1.324(7)
C-H(Ring)	1.080(4)	1.085(5)	1.083(6)
C-H(Methyl)	1.095	1.100	1.097
∢(C,C,H)	109.2(1.1)	110.5(1.5)	109.9(1.8)
∝	125.1(0.4)	124.7(0.4)	124.9(0.6)
ø	76.6(1.2)	78.5(1.7)	77.5(2.1)



C3-F	2.358(6)	C2-C6'	3.449(17)	C3-C7	4.478(30)
C1-C3	2.421(2)	C1-F	4.120(7)	C3-C9	4.771(28)
C3'-C7	2.465(9)	C1'-C4	4.284(9)	C3-C3'	5.881(13)
C1-C2'	2.500(8)	C3'-C9	4.314(5)	C3-C5'	5.988(13)
C3'-C8	2.530(5)	C1'-C8	4.318(5)	C4-C7	5.051(17)
C1'-C7	2.590(8)	C7-C8	4.989(12)	C2'-F	6.422(12)
C1-C4	2.792(2)	C7-C9	5.718(16)	C3'-C4	6.495(10)
C1-C7	3.013(14)	C2-C7	3.440(35)	C2-C8	6.617(11)
C2-F	3.629(7)	C2-C9	3.814(32)	C4-C4'	7.080(10)
C4'-C7	3.772(8)	C2-C3'	4.544(14)	C3'-F	7.800(12)
C1-C3'	3.784(9)	C2-C5'	4.682(14)	C3-C8	7.995(11)
C2'-C8	3.816(5)	C2'-C4	5.128(9)	C4'-F	8.404(12)
C2'-C9	3.854(7)	C1'-F	5.608(12)	C4-C8	8.602(11)
C2-C2'	3.260(18)	C1-C8	5.806(11)	C8-F	9.926(13)

Tabelle 2.5. Bindungsabstände und Bindungswinkel einiger Biphenyle, Abstände in Angström, Fehlergrenzen in tausendstel Angström

	gasförmig (Elektronenbeugung)				fest (Röntgenbeugung)	
	I	II	III	IV[a]	V[b]	VI[b)c]
C-C(Ring)	1.398(1)	1.398(2)	1.395(4)	1.400	1.382	1.382
C1-C1'	1.488(9)	1.495(9)	1.51(10)	1.510	1.483(11)	1.489(5)
C-C(Methyl)	1.522(5)				1.498	
C-H(Ring)	1.082(6)	1.095(10)		1.082	0.95	0.98
C-H(Methyl)	1.097				0.92	
C-X(X = Hal)	1.324(7)	1.732(4)	1.325(4)	1.880	2.093(8)	1.741(3)
∢ (C,C,H)	109.9(1.8)				111.6	
∝	124.9(0.6)	121.4(0.9)[d] 125.5(3.5)[e]	120[f]	120[f]	120.2	120.0(0.2)
∅	77.5(2.1)	73.5(2.0)	70(2)	45(10)	84(1)	67-69
Lit.(Jahr)	diese Arbeit	26 (1974)	38 (1968)	36 (1967)	7 (1976)	26 (1974)

I = 4-Fluor-2',4',6'-trimethylbiphenyl, II = VI = 2,2'-Dichlorbiphenyl, III = Dekachlorbiphenyl, IV = 3,3'-Dibrombiphenyl, V = 4-Jod-2',4',6'-trimethylbiphenyl

a) ohne Angabe der Standardabweichungen in der Literatur b) Werte ohne Standardabweichung sind gemittelt c) zum Vergleich mit V sind die nicht korrigierten Werte aufgeführt

d) für ortho-Cl e) für ortho-H f) konstanter Wert für ∝

und zweitens müssen die für die Verbindungen III und IV ermittelten Werte von 1.510 Å mit dem Vorbehalt betrachtet werden, daß in diesen Strukturbestimmungen der Winkel α zu 120° angenommen wurde.
Die Korrelationsmatrix in Tabelle 2.6. zeigt nämlich für den Winkel die für ihn höchste Korrelation mit dem C1-C1'-Abstand.

Tabelle 2.6. Korrelationsmatrix für die geometrischen Parameter des 4-Fluor-2',4',6'-trimethylbiphenyl

C-C(Ring)	100							
C1-C1'	-38	100						
C-C(Methyl)	53	-71	100					
C-F	-11	39	-13	100				
C-H	6	7	3	28	100			
α	20	23	-12	5	1	100		
$\sphericalangle$ (C,C,H)	-4	15	-14	6	-34	-3	100	
ϕ	5	-8	4	-11	1	7	1	100
	C-C (Ring)	C1-C1'	C-C (Methyl)	C-F	C-H	α	$\sphericalangle$ (C,C,H)	ϕ

Dem entsprechen die für zwei verschiedene Winkel α = 12o und 125° berechneten Werte in der Tabelle 2.7., die sowohl eine Änderung der gesamten Geometrie des Moleküls bei ϕ-Variation als auch eine deutlich schlechtere Anpassung des Modells an das Experiment für α = 120° zeigen.

Tabelle 2.7. Variation der Strukturparameter in Abhängigkeit vom Winkel α bei MKF-Berechnungen des Plattensatzes Z4/Z10, C-H = 1.084 Å (konstant), Abstände in Angström

	Winkel		
α	120°	125°	
C-C(Ring)	1.396	1.397	Nach weiteren Verfeinerungen wurde das in
C1-C1'	1.474	1.487	Tabelle 2.4. aufgenommene Ergebnis mit
C-C(Methyl)	1.531	1.527	
C-F	1.318	1.322	
$\sphericalangle$(C,C,H)	109.5	110.2	124.7°
ϕ	76.5	78.3	erhalten.
Σ a)	0.35	0.15	

a) Summe der Fehlerquadrate als Maß für die Anpassung des Modells an das Experiment

Weder ist die Verringerung der Verdrillung um ca. 2° bei kleinerem α und abnehmendem Ring-Ring-Abstand sterisch sinnvoll noch wird ein C1-C1'-Abstand von 1.474 Å und ein C-C(Methyl)-Abstand von 1.531 Å für verwandte Verbindungen in der Literatur berichtet. Die Größe des Abstandes zwischen den Ringen und seine Interpretation scheint demnach mehr eine Frage des der Bestimmung zu grunde gelegten Molekülmodells als ein bindungstheoretisches Problem zu sein.

Die Abhängigkeit des Verdrillungswinkels ϕ vom Aggregatzustand ist der wohl interessanteste Aspekt dieser Untersuchung. Ein Vergleich zwischen der Gasphasenstruktur von

I und II und der Kristallstruktur von V bzw. VI zeigt mit Ausnahme des C-Cl-Abstandes eine Verkleinerung der Bindungsabstände und des Winkels α im festen Zustand. Der mit 121.4° relativ kleine Winkel für Cl ist dabei im Zusammenhang mit dem Herausdrehen der C-Cl-Bindung aus der Ringebene zu sehen, das - im Kristall mit 2.3° gefunden - bei der Auswertung der Elektronenbeugung mit 2° im Molekülmodell angenommen wurde. Während jedoch bei II und IV die Ringebenen im freien, gasförmigen Molekül stärker als im Kristallzustand verdrillt sind und so mit anderen vergleichenden Strukturbestimmungen übereinstimmen, verhält es sich bei I und V umgekehrt; meines Wissens ist hier zum ersten Mal zu beobachten, daß ein konjugationsfähiges Molekül im Kristallzustand einen für die Konjugation bestimmenden Winkel gegenüber dem Gaszustand vergrößert und so die Konjugation der aromatischen Ringe schwächt.
Bei Vergleich von Röntgenbeugungsstrukturen mit Ergebnissen aus Elektronenbeugungsexperimenten müssen zwei Effekte berücksichtigt werden:

1.) Systematische Unterschiede auf grund der experimentellen Methoden und

2.) Intermolekulare Wechselwirkungen im Kristallgitter.

Während im Röntgenexperiment die mittleren Lagen der Atome bestimmt werden, mißt man bei der Elektronenbeugung die über alle Raumlagen und Schwingungen des Moleküls gemittelten interatomaren Abstände. Auf grund des dabei auftretenden Shrinkage-Effektes ist der im Elektronenbeugungsexperiment ermittelte Verdrillungswinkel größer, als

es der Lage des Potentialminimums für die gegenseitige Verdrillung der Phenylringe entspricht. Für Decafluorbiphenyl [25] wurde der Shrinkage - Effekt für den Verdrillungswinkel zu ca. 1° abgeschätzt, d.h. das Potentialminimum liegt bei einem um ca. 1° kleineren Verdrillungswinkel als der experimentelle Wert. Da der im 4-Fluor-2',4',6'-trimethylbiphenyl bestimmte Verdrillungswinkel um 6.5° kleiner ist als der für die entsprechende Jodverbindung im Kristall ermittelte Wert, und diese Differenz bei Berücksichtigung des Shrinkage - Effektes noch vergrößert würde, kann dieser Unterschied zwischen der Struktur in der Gasphase und im festen Zustand nur durch Pakkungseffekte erklärt werden, die eine stärkere intramolekulare Winkeldeformation zugunsten einer geordneten Gitterstruktur im Kristall bewirken.

3. STRUKTURANALYSE IM FLÜSSIGEN AGGREGATZUSTAND LANTHANIDEN - INDUZIERTE ^{1}H-NMR-SHIFTMESSUNG

3.1. Anwendungsorientierte Theorie [54,55,56]

C.C. Hinckley [57] nahm 1969 ^{1}H-NMR-Spektren des Cholesterols mit steigendem Gehalt des Shift-Reagenzes $Eu(dpm)_3(py)_2$ auf und beobachtete im wesentlichen zwei Effekte:

1.) Die Linienverbreiterung der Peaks blieb bei Zugabe des paramagnetischen Eu-Komplexes sehr gering.

2.) Die Signale wurden mit wachsender Shift-Reagenz-Konzentration im Spektrum zunehmend tieffeldverschoben, so daß die sich überlagernden Peaks auseinandergezogen wurden und zugeordnet werden konnten.

Die Signalverschiebung erwies sich dabei als von der Geometrie des Moleküls abhängig: mit wachsendem Abstand r_i des Kerns i vom paramagnetischen Zentrum (Eu) verringerte sich das Ausmaß der Verschiebung mit r^{-3}, so wie es die von McConnell und Robertson hergeleitete und nach ihnen benannte Gleichung für isotrope, paramagnetische Pseudokontaktwechselwirkung in Lösungen zwischen Zentralion und Substrat beschreibt [58]:

$$\Delta_i = K\left(\frac{3\cos^2\Theta_i - 1}{r_i^3}\right) \qquad \text{Gl. 3.1.}$$

mit Δ_i Lanthaniden-induzierter Shift(LIS)-Wert des Kerns i

Θ_i Winkel zwischen Vektor Lanthanid-Kern i und der magnetischen Hauptachse

r_i Abstand zwischen Lanthanid (Eu) und Kern i

K Konstante

Gleichung 3.1. gilt nur bei Annahme einiger Vereinfachungen [56]:

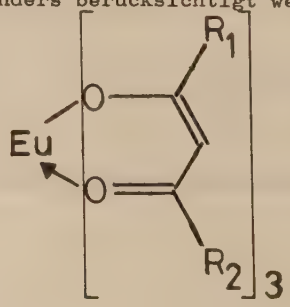
1.) Der paramagnetische Anteil an der induzierten Verschiebung überwiegt stark und der diamagnetische kann vernachlässigt werden ($\Delta_{para} \gg \Delta_{dia}$).

2.) Der Beitrag der Kontakt-Wechselwirkung zur Verschiebung ist vernachlässigbar klein gegenüber dem vorherrschenden der Pseudokontakt-Wechselwirkung ($\Delta_{PC} \gg \Delta_{C}$).

3.) Das Addukt von Lanthaniden-Shift-Reagenz (LSR) und Substrat (S) hat in Lösung axiale Symmetrie (effektiv) und kann mit einem Satz von Koordinaten beschrieben werden.

4.) Die effektive magnetische Hauptachse liegt in der Verbindungslinie von Lanthanid-Zentralion und Koordinationszentrum des Substrates.

Die relative Gültigkeit dieser Vereinfachungen sollen - so weit wie möglich am Beispiel des Pyridins - im Folgenden aufgezeigt werden. Dabei werden als Shift-Reagenzien die Chelatkomplexe des Europiums mit den Diketonatliganden dpm und fod besonders berücksichtigt werden.



dpm: R_1=R_2= t-Butyl, (dipivalomethanato), oder auch thd bzw. tmh (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) [59]

fod: R_1= t-Butyl, R_2= $CF_2CF_2CF_3$, (1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octanedionato) [60]

3.1.1. Die Paramagnetische Lanthaniden - induzierte Verschiebung (LIS)

Die Frage nach der Vernachlässigbarkeit des diamagnetischen Beitrags zur LIS wurde für Pyridin (^{1}H-NMR) [61] und 4-Picolin (^{13}C-NMR) [62] untersucht. Man ging davon aus, daß die von diamagnetischen Lanthanidchelatkomplexen des La und Lu - unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen - induzierte Verschiebung dem allen Lanthaniden eigenen Diamagnetismus entspricht. Die Ergebnisse in Tabelle 3.1. zeigen für die Protonenresonanz die Vernachlässigbarkeit der diamagnetischen Verschiebung, während sie zumindest für das 4-C-Atom in der ^{13}C-Spetroskopie nicht unterdrückt werden sollte [62].

Tabelle 3.1. Prozentualer diamagnetischer LIS-Anteil (La, Lu$(dpm)_3$) an der Gesamt-LIS mit Eu$(dpm)_3$

	2	3	4	5	Lit.
^{1}H, Pyridin[a]	1.08	0.22	0.73	-	61)
^{13}C, 4-Picolin[b]	1.20	-	10.1	-	62)

a) $La(dpm)_3$ b) $La(dpm)_3$ und $Lu(dpm)_3$ als LSR

In dieser Arbeit wurden die gemessenen LIS-Werte der untersuchten Pyridinderivate für die Auswertung nicht korrigiert, da hier nur ^{1}H-NMR-LIS-Werte gemessen wurden und deren oben wiedergegebener diamagnetischer Shiftanteil noch innerhalb experimenteller Fehlertoleranzen liegt (Annahme 1.).

3.1.2. Die Lanthaniden - induzierte Verschiebung als dipolare oder Pseudokontakt-Wechselwirkung

Die experimentell ermittelte, paramagnetische Verschiebung ist definiert als Differenz zwischen den gemessenen NMR-Shifts mit und ohne Zusatz von Lanthaniden-Shift-Reagenz (LSR) in Gleichung 3.2.

$$\Delta_i = \delta_i(\text{S-LSR}) - \delta_i(\text{S}) \qquad \text{Gl. 3.2.}$$

mit Δ_i LIS-Wert des Kerns i, konzentrationsabhängig

δ_i(S-LSR) Shift-Wert für Kern i des Substrates S mit LSR-Zusatz

δ_i(S) Shift-Wert für Kern i des Substrates S ohne LSR-Zusatz

Sie setzt sich nach der Vernachlässigung des diamagnetischen oder "Complex formation shift"-Anteils [62] aus zwei Beiträgen zusammen, denen verschiedene Wechselwirkungen zu grunde liegen (Gleichung 3.3.).

$$\Delta_{para} = \Delta_{Kontakt} + \Delta_{dipolar} \qquad \text{Gl. 3.3.}$$

Der "Fermi-Kontakt"-Term $\Delta_{Kontakt}$ bezeichnet den Einfluß des LSR auf das Substrat, bei dem ein Teil der mittleren Spinpolarisation $\langle S \rangle$ am Ort des paramagnetischen Zentrums

- proportional zur Anzahl der ungepaarten Elektronen - durch Hyperfeinkopplung auf den Kern i des Substrates übertragen wird [63] (Gleichung 3.4.).

$$\Delta_{i,Kontakt} \sim A_i \langle S \rangle \qquad \text{Gl. 3.4.}$$

mit $\Delta_{i,Kontakt}$ Kontakt-Shift-Anteil für Kern i

A_i Hyperfeinkopplungs-Parameter für Kern i

$\langle S \rangle$ mittlere Spinpolarisation am Ln

Der Hyperfeinkopplungsparameter A_i ist dabei dem Quadrat der Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons $|\psi_o|^2$ am betrachteten Kern proportional [64].

Experimentell findet man für $Eu(dpm)_3(py)_2$ - Addukte in ^{14}N-NMR-Messungen für den Pyridinstickstoff eine Hochfeldverschiebung [65] statt der - vom dipolaren Mechanismus zu erwartenden - Tieffeldverschiebung und schließt daraus auf einen vorherrschenden Kontaktshiftanteil am Stickstoff. Untersuchungen, die Abweichungen zwischen gemessenen ^{13}C- und ^{1}H-NMR-LIS-Werten im System $Ln(dpm)_3$/ Chinolin [66] von den Gleichung 3.1. berechneten auf einen Kontaktanteil bei den ^{13}C-NMR-Shifts zurückführten, fanden vor allem für Europium einen starken Kontaktshiftanteil. Dabei wurde eine ausschließlich dipolare, induzierte Verschiebung der Protonen impliziert, wie es Berechnungen der 4-CH_3-Shifts in $Ln(dpm)_3$(4-picolin)$_2$ [67] mit gemessenen anisotropen, magnetischen Suszeptibilitäten zeigten und wie es für $Eu(dpm)_3(py)_2$ und $Eu(dpm)_3$(3-picolin)$_2$ [64] bestätigt werden konnte.

Nach Gleichung 3.4. läßt sich dies wegen $A_i \sim |\psi_o|^2$ mit der Größe der 2s-Orbitale des C und N gegenüber dem 1s-Orbital

des H erklären.

In dieser Arbeit wurde davon ausgegangen, daß die gemessenen ^{1}H-NMR-LIS-Werte ausschließlich dipolaren Ursprungs sind und der Kontaktterm zu vernachlässigen sei (Annahme 2). Die Berechnungen zur Herleitung des rein dipolaren Charakters der ^{1}H-NMR-LIS-Daten [64,67] basieren auf der für dipolare oder Pseudokontakt-Wechselwirkung kompletten Gleichung 3.5. [63].

$$\Delta_{i,dipolar} = -\frac{1}{3N}\left(\chi_z - \frac{1}{2}(\chi_x + \chi_y)\right)\left(\frac{3\cos^2\Theta_i - 1}{r_i^3}\right) \quad a)$$

Gl. 3.5.

$$-\frac{1}{2N}(\chi_x - \chi_y)\left(\frac{\sin^2\Theta_i \cos 2\Omega_i}{r_i^3}\right) \quad b)$$

mit N Loschmidt-Konstante

$\chi_{x,y,z}$ Komponenten der anisotropen, magnetischen Suszeptibilität

r_i, Θ_i, Ω_i Polarkoordinaten des Kerns i im Koordinatensystem des paramagnetischen Verschiebungszentrums

Bei axialsymmetrischem Feld mit χ_z parallel zur z-Achse bzw. Molekülachse, $\chi_x = \chi_y$ senkrecht zur z-Achse verschwindet wegen $\chi_x - \chi_y = 0$ der Teil b) in Gl. 3.5., die dann bei Gleichsetzung des Suszeptibilitätsterms mit K zu Gl. 3.1. reduziert ist.

Die Berücksichtigung des nichtaxialen Terms 3.5.b) war bei den schon genannten Arbeiten [64,67] durchführbar, weil für die zu berechnenden Substrat/Lanthanid-Addukte sowohl die Festkörperstruktur [68,69] als auch die Komponenten der mag-

netischen Suszeptibilität bekannt waren und diese auch für ihre Lösungen angenommen wurden.

Sind Struktur und Suszeptibilitäten unbekannt, wie es für den Normalfall gelöster LSR/S - Addukte gilt, so haben entsprechende Modellberechnungen gezeigt [70], u.a. für Isochinolin/LSR - Addukte, daß eine effektive axiale Symmetrie resultiert, wenn man die Addukte als ein Ensemble vieler, schnell austauschender geometrischer Isomerer von sieben- oder achtfach koordinierten Addukten, LS oder LS_2, ansieht. Kein einzelner braucht davon axialsymmetrisch zu sein, doch es sollten - theoretisch - mindestens 30 Isomere mit höchstens 45° Abweichung von axialer Adduktsymmetrie sein, damit Gleichung 3.1. gilt. Zudem ist es dabei unerheblich, mit welcher Stöchiometrie die Addukte in Lösung vorliegen.

Auf der Basis dieses Modells wurde in dieser Arbeit die Gültigkeit der Gleichung 3.1. für effektive axiale Symmetrie des dipolaren Sekundärfeldes angenommen (Annahme 3). Die physikalische Vorstellung, die der Gleichung 3.5. zu grunde liegt, ist die eines sekundären, internen magnetischen Dipolfeldes, ausgehend von dem als Punktdipol beschriebenen paramagnetischen Zentrums, das in Abhängigkeit von der Geometrie des Adduktes bzw. Komplexes das im NMR-Experiment von außen angelegte Magnetfeld überlagert und so zusätzliche Shifts hervorruft.

3.2. Bestimmung der experimentellen LIS-Werte [56]

Im Experiment erhält man bei Variation des Konzentrationsverhältnisses (L/S) von Lanthaniden-Shift-Reagenz (L oder LSR) zum Substrat (S) für den Bereich kleiner (L/S) - Werte einen linearen Anstieg der induzierten Verschiebung (LIS) des betrachteten Kerns i im NMR-Spektrum.

$$\Delta_{i,L} \equiv \delta_{i,o} - \delta_{i,L} = (L/S)\, m_i \qquad \text{Gl. 3.6.}$$

mit $\delta_{i,o}$ gemessener NMR-Shiftwert für Kern i des freien Substrates S , d.h. L = 0

$\delta_{i,L}$ gemessener NMR-Shiftwert für Kern i mit Zusatz des Shift-Reagenzes der Konzentration L

L Lanthaniden-Shift-Reagenz-Konzentration in Mol/l

S Substratkonzentration in Mol/l

$m_i = \Delta_{1,i}$ [71] LIS-Wert für Kern i, aus Anfangssteigung für kleine (L/S)-Quotienten auf (L/S) = 1, d.h. für (1 : 1) - L-S - Addukt, extrapoliert

$= \Delta_{B,i}$ [72] LIS-Wert für Kern i im chemisch gebundenen Komplex LS

Prinzipiell läßt sich das (L/S) - Verhältnis auf zwei Wegen variieren: entweder bleibt die Substratkonzentration konstant und die Shift-Reagenz-Konzentration wird verändert - oder umgekehrt.

Interessiert man sich für die absoluten LIS - Werte, so können sie als Steigung entweder einer graphischen Darstel-

lung der Funktion $\Delta_i = f(L/S)$ oder einer Regressionsrechnung derselben Funktion ermittelt werden. Dafür ist die genaue Kenntnis von L und S, den definierten Konzentrationen, erforderlich.

Ein anderes Verfahren macht relative LIS - Werte, das sind auf ein beliebiges Proton im Substrat - in der Regel dem mit dem höchsten LIS - Wert - bezogene LIS - Werte, zugänglich, bei dem auf die genaue Bestimmung der Konzentrationsverhältnisse verzichtet werden kann [73]. Die so erhaltenen relativen LIS - Werte sollten dann mit relativen Werten, die aus dem Verhältnis der nach der ersten Methode gewonnenen Steigungen - bezogen auf das entsprechende Proton - gebildet werden, übereinstimmen. Ein Vergleich veröffentlichter Messungen [74,75] zeigt starke Unterschiede in den Absolut-, aber gute Übereinstimmung in den Relativwerten, ermittelt aus ihren Anfangssteigungen (Tabelle 3.2.).

Tabelle 3.2. Vergleich absoluter und relativer LIS - Werte mit Pyridin als Substrat und $Eu(dpm)_3$ als LSR

Experimentelle Bedingungen	absolute LIS-Werte			relative LIS-Werte			Lit.
	o-H	m-H	p-H	o-H	m-H	p-H	
0.5 Mol/l, $CDCl_3$	25.9	9.0	8.2	1	0.347	0.317	74)
0.1-0.2 Mol/l, CCl_4	12.16	4.46	3.86	1	0.367	0.317	75)

Es sei vorwegnehmend bemerkt, daß zur Strukturanalyse mittels Berechnungen nach der McConnell-Robertson-Gleichung (Gl. 3.1.) die relativen LIS-Werte ebenso verwendet werden können wie die absoluten, so daß aufwendige (L/S) - abhängige LIS - Messungen nur sinnvoll sind, wenn man sich auch

für andere Ergebnisse, z.B. für die Komplexbildungskonstanten interessiert.

Das ^1H - NMR - Spektrum zeigt bei Raumtemperatur nur ein Signal für jeden betrachteten Kern des Substrates, unterscheidet demnach nicht zwischen freiem und assoziiertem Substrat und läßt somit die Annahme zu, daß der Austausch der Substratliganden im Lanthaniden-Substrat-Addukt sehr schnell gegenüber der NMR - Zeitskala ist. Das dabei sich in der Meßlösung einstellende Gleichgewicht kann neben Verunreinigungen [55] und Selbstassoziationen des Shift-Reagenzes [76] bei einem monofunktionellen Substrat auf zwei Stufen erfolgen [56] :

$$(L) + (S) \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (LS) \qquad a)$$
$$(LS) + (S) \underset{}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} (LS_2) \ , \qquad b) \qquad \text{Gl. 3.7.}$$

wobei mit

$$k_1 = \frac{(LS)}{(L)(S)} \qquad a)$$
$$k_2 = \frac{(LS_2)}{(LS)(S)} \qquad b) \qquad \text{Gl. 3.8.}$$

die jeweiligen Gleichgewichts - Komplexbildungskonstanten definiert sind und die Klammern Gleichgewichtsangaben symbolisieren.

In Tieftemperaturmessungen bei ca. - 125°C [77] wurden für Pyridin und einige seiner Derivate als Substrat sowie mit $Eu(dpm)_3$ als Shift-Reagenz getrennte NMR - Signale für freies (S) und assoziiertes (LS) Substrat beobachtet, die oberhalb von ca. - 100°C wieder als ein Signal auftraten. Der schnelle Austausch der Liganden läßt sich demnach unter 173°K einfrieren.

Ein anderes Ergebnis dieser Untersuchung [77] , deduziert

aus dem Integrationsverhältnis der t-Butylgruppen-Protonen des $Eu(dpm)_3$ gegenüber den meta- und para-Protonen des Pyridins, läßt auf 1:2-Addukte (LS_2) entsprechend Gleichgewicht in Gl. 3.7.b) bei tiefer Temperatur schliessen. Mit der Annahme ähnlicher Shifts für 1:1-(LS) und 1:2-(LS_2) Addukte - Gl. 3.7.a+b) - und unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Shifts wurde auch für 30°C auf ein Vorherrschen der LS_2 - Addukte geschlossen. Die Messungen dafür wurden bei einem (L/S) - Verhältnis von 0.1, also bei großem Substratüberschuß durchgeführt.

In Übereinstimmung damit wurde am Beispiel $Pr(fod)_3$/Methyl-n-butyläther gezeigt [78], daß bei kleinem (L/S) - Verhältnis (≤ 0.1) LS_2 - Addukte stark überwiegen, bei weiterer Zugabe von Shiftreagenz der relative Gehalt an LS - Addukten jedoch zunimmt, so daß bei (L/S) $\sim$ 0.5 LS - und LS_2 - Addukte in gleichen Anteilen, und für (L/S) $\sim$ 10 nur noch LS - Addukte vorliegen.

Dieser Befund gilt umso mehr für ein Eu/Pyridin - LIS - System, da die Komplexierungstendenz - nimmt man die Kontaktshiftanteile an der gesamten paramagnetischen ^{13}C - NMR - Verschiebung als Maßstab dafür - vom Pr zum Eu einerseits und vom n-Octylalkohol zum 4-Picolin andererseits ansteigt [62]. Man kann deshalb davon ausgehen, daß die in dieser Arbeit ausgeführten LIS - Messungen der 3- und 4-Mesitylpyridine mit $Eu(fod)_3$ - einem gegenüber $Eu(dpm)_3$ noch stärker komplexierenden Shiftreagenz [79] - im Bereich des linearen Anstiegs von Δ_i mit (L/S)≤ 0.16 LS_2 - Addukte vorliegen.

Nun gilt Gleichung 3.6. mit $m_i = \Delta_{1,i}$ nur unter den Bedin-

gungen kleiner (L/S) - Verhältnisse und starker Adduktbildung sowie der Annahme einer 1:1-Stöchiometrie, entsprechend Gleichgewicht 3.7.a) [56]. Dies schließt sich jedoch nach dem eben Festgestellten für das in dieser Arbeit untersuchte LIS - System Eu/Pyridinderivate gegenseitig aus. Läßt man die experimentellen Bedingungen stehen und setzt eine 1:2-Stöchiometrie und damit das Gleichgewicht 3.7.b) für LS_2 - Adduktbildung korrekterweise voraus, so läßt sich zeigen [56], daß Gleichung 3.6. übergeht in Gleichung 3.9.:

$$\Delta_i = (L/S)\, 2\Delta_{2,i} \qquad \text{Gl. 3.9.}$$

mit $m_i = 2\Delta_{2,i}$ LIS-Wert für Kern i im LS_2 - Addukt.
Sowohl das Ein-Stufen- wie auch das Zwei-Stufen-Gleichgewicht weisen somit eine lineare Abhängigkeit der gemessenen, induzierten Verschiebung vom (L/S) - Verhältnis auf, deren Steigung in gleicher Weise bestimmt werden kann. Mißt man relative Werte oder berechnet sie aus den ermittelten Steigungen, so ist die Unterscheidung zwischen den Gleichgewichten 3.7.a) und 3.7.b) unerheblich, da das Verhältnis der Steigungen unabhängig von der Stöchiometrie des Adduktes in der Meßlösung ist, wie Gleichung 3.10. zeigt.

$$m_{i,rel} = \frac{\Delta_i}{\Delta_j} = \frac{m_i}{m_j} \qquad \text{Gl. 3.10.}$$

Wenn sich jedoch im betrachteten Konzentrationsbereich sowohl LS - wie auch LS_2 - Addukte bilden, so daß für die beobachtete induzierte Verschiebung Gleichung 3.11. gilt:

$$\Delta_i = \Delta_{1,i}(L/S) + 2\Delta_{2,i}(L/S) \qquad \text{Gl. 3.11.}$$

so bleiben die relativen Verschiebungswerte nur solange konzentrationsunabhängig, wie das Verhältnis Δ_1/Δ_2 für alle Protonen eines Substratmoleküls konstant ist. In neueren LIS - Arbeiten an Adamantanderivaten mit $Eu(fod)_3$ als Shiftreagenz wurden konzentrationsabhängige, relative induzierte Verschiebungswerte gefunden [80], deren Verwendung für quantitative Strukturuntersuchungen nur nach nichtlinearer Regressionsrechnung möglich ist. Durch graphische Darstellung der LIS - Relativwerte als Funktion von (L/S) läßt sich dies korrekt überprüfen, und es reicht nicht aus [80], ein Verfahren anzuwenden, indem die einzelnen LIS - Werte in Abhängigkeit von der Summe aller relativen Verschiebungen eines Substrates [81] auf ihre lineare Korrelation getestet werden.

3.3. ^1H - NMR - Lanthaniden-induzierte Shiftmessungen an Mesitylpyridinen

Die Struktur von Phenylmesitylenderivaten mit Blick auf den Dihedralwinkel der beiden Ringebenen sind Gegenstand dieser Arbeit.

Vom p-Jodphenylmesitylen lag eine Röntgenstrukturaufklärung im festen Aggregatzustand vor [7], eine Elektronenbeugungsstrukturbestimmung von p-Fluorphenylmesitylen im Gaszustand ist der erste Teil dieser Arbeit.

Mit Hilfe der skizzierten Methode, durch Zugabe magnetisch wirksamer Lanthanidkomplexe molekülgeometrieabhängige chemische Zusatzverschiebungen im ^1H - NMR - Spektrum zu messen, sollte versucht werden, Informationen über die Struktur der genannten Verbindungsgruppe im gelösten, d.h. flüssigen Aggregatzustand zu erlangen.

Versuche, LIS - Messungen am genannten Fluorderivat des Phenylmesitylens durchzuführen, scheiterten an der zu geringen Basizität des am Aromaten gebundenen und deshalb zur Adduktbildung mit $Eu(fod)_3$ ungeeigneten Fluoratoms. Im weiteren erwiesen sich die induzierten Verschiebungen am neu dargestellten p-Mesitylbenzoesäureamid als so gering - vor allem auf grund der relativ großen Abstände zwischen dem Eu und den Substratprotonen sowie der zu erwartenden, recht geringen Verschiebungswirkung des Europiums - daß eine quantitative Auswertung schon von der Meßungenauigkeit her wenig Erfolg versprach. So wurde darauf verzichtet.

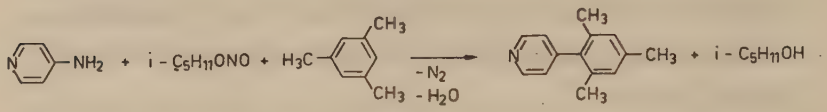
Diese Erfahrungen ließen Mesitylpyridine geeignet erscheinen:

der Stickstoff im Pyridinring ist zur Adduktbildung ausreichend basisch, die Abstände zum paramagnetischen Verschiebungszentrum sind kleiner als 10 Å, so daß auswertbare Verschiebungswerte zu erwarten waren. Es wurde dabei angenommen, daß der interessierende Verdrillungswinkel zwischen den Ringebenen vor allem sterisch von den orthoständigen Substituenten und nicht von der im Pyridinring gegenüber dem Benzol geänderten Elektronenverteilung beeinflußt wird.
Die Durchführung und Auswertung der ^1H - NMR - LIS - Messungen am 3- und 4-Mesitylpyridin sowie deren Darstellung werden im Folgenden wiedergegeben. 2-Mesitylpyridin ließ sich weder rein darstellen noch zeigte es im Gemisch mit begleitenden Verunreinigungen meßbare Verschiebungen bei $Eu(fod)_3$ - Zugabe.

3.3.1. Darstellung der Mesitylpyridine

Die Darstellung der gewünschten Mesitylpyridine nach der Gomberg-Bachmann-Biphenylsynthese über die Diazoniumsalze scheiterte, da die entsprechenden Diazoniumsalze des Pyridins zu instabil sind [82], während beim Mesitylen Ringschlußreaktion zum Imidazol vorherrscht [83]. Ebenso erfolglos blieb der Darstellungsversuch über die N-Nitroso-N-acetylverbindung beim o-Aminopyridin: hier wurde zum Teil das o-Aminopyridin unversehrt zurückgewonnen.
Analog einer beschriebenen Darstellung des 3-Phenylpyridins durch Umsatz des 3-Aminopyridins mit Amylnitrit in Benzol [84] führte die Reaktion der 2-, 3- oder 4-Aminopyridine in

Mesitylen zur gewünschten Mesitylpyridinverbindung.
Soweit bekannt, gelang damit zum ersten Mal eine Arylsubstitution am Pyridin in 2- und 4-Stellung über das Aminopyridin; wahrscheinlich wurde diese Reaktion wegen der bekannten Instabilität der entsprechenden Diazoniumsalze - verglichen mit dem des 3-Aminopyridins [82] - unterlassen.



Die Reinigung der Produkte erwies sich als zeitaufwendig: mehrfache Eluierung über eine SiO_2/n-Hexan-Kurzsäule mit jeweils 20-30 l Benzol als Laufmittel und anschliessender, bis zu 20 mal wiederholter Umkristallisation in Petroläther (50 - 90) bei der meta- und para-Verbindung.
Die Reindarstellung des o-Mesitylpyridins gelang weder über Säulenchromatographie, Umkristallisation noch durch dreifache Vakuumdestillation bei 80-85°C und 0.1 mm Hg. Das ^{1}H-NMR-Spektrum läßt auf Verunreinigung mit überwiegend 2,2'-Bipyridyl schliessen.
Die Rohausbeuten liegen bei einem 0.1 molaren Ansatz bei ungefähr 20 %.

3.3.2. Durchführung und Auswertung der ^1H - NMR - LIS - Messungen

In dieser Arbeit wurde folgende Meßmethode gewählt: bei konstanter, eingewogener Substratmenge wurde das Lanthanid/Substrat - Verhältnis L/S durch Zugabe einer $Eu(fod)_3/CDCl_3$ - Lösung bekannter Konzentration zur vorgelegten Substratlösung variiert.

Zunächst wurde über P_2O_5 im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes $Eu(fod)_3$ eingewogen und in Deuterochloroform gelöst. Nach Filtration der Lösung in einen 10 ml Meßkolben blieb ein in $CDCl_3$ unlöslicher Rückstand.

1.5911 g	$Eu(fod)_3$ - Einwaage
0.2323 g	unlöslicher Rückstand
1.3588 g	in $CDCl_3$ gelöstes $Eu(fod)_3$

Der in $CDCl_3$ lösliche Anteil von 1.3588 g (1.130 mMol) $Eu(fod)_3$ wurde im Meßkolben auf 10 ml aufgefüllt und die so erhaltene 0.131 molare $Eu(fod)_3/CDCl_3$ - Lösung zur Messung verwandt.

Tabelle 3.3. Einwaage der vermessenen Substanzen

Substrat	Einwaage in g	Einwaage in mMol
3-Mesitylpyridin	0.0500	0.253
3-Mesitylpyridin	0.0488	0.247
4-Fluorphenylmesitylen	0.0486	0.228
3-Mesitylpyridin	0.0495	0.251
4-Mesitylpyridin	0.0491	0.249
4-Mesitylpyridin	0.0492	0.249

Die DC-reinen Substanzen wurden, eingefüllt in die NMR -

Röhrchen, über P_2O_5 im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in den der Tabelle 3.3. zu entnehmenden Mengen eingewogen. Die Konzentration der Substratlösungen nach Zugabe von ca. 0.5 ml $CDCl_3$ war für die Einzelmessungen ca. 0.5 molar, für die Mischungsexperimente ca. 1 molar.
Im Bereich kleiner $Eu(fod)_3$/Substrat - Verhältnisse, d.h. hier bis 0.16, für den eine lineare Abhängigkeit der induzierten Verschiebung zu erwarten ist, wurde mit einer 100 µl Spritze (Hamilton) jeweils 10,20,40 oder 50 µl der $Eu(fod)_3/CDCl_3$ - Lösung zugegeben, danach - nur bei den Einzelmessungen - mit einer 500 µl Spritze (Hamilton) jeweils 100,200,400 oder 500 µl.
Nach Zugabe der $Eu(fod)_3$ - Lösung wurde zur Einstellung des Gleichgewichtes das NMR - Röhrchen mit der Meßlösung ca. 45 Minuten in einem Wasserbad von ca. 40°C gehalten.
Die ^1H - NMR - Spektren wurden bei 60 MHz mit einem Varian A 60 - Spektrometer mit TMS als internem Standard im Sweepverfahren aufgenommen. Um das für die Meßbedingungen gültige Gleichgewicht in der Meßlösung zu erhalten, wurden zunächst Spektren von 1000 Hz (sweep width) bis zur Identität zweier aufeinander folgender Spektren gemessen. Dann erst erfolgte die Aufnahme des allgemein üblichen 500 Hz - Spektrums.
Zur Auswertung der Messung wurde das letzte 1000 Hz - und das 500 Hz - Spektrum herangezogen und die gewonnenen Daten gemittelt.
Die Lage der Signale im Spektrum wurde wegen der zu beobachtenden, wenn auch schwachen Linienverbreiterung durch das

Shift-Reagenz als Peakmitte in halber Höhe angenommen, oder - wie bei den Pyridinprotonen - als Mitte des Multipletts in halber Höhe. Bei den meta- und para-Protonen des 3-Mesitylpyridins, deren Multipletts sich zum Teil - vor allem im Gemisch mit denen des 4-Mesitylpyridins - überlagerten, wurden jeweils zwei charakteristische Peaks des Multipletts in ihrer LSR - abhängigen Shiftänderung verfolgt.

Die Signalverschiebungen relativ zu TMS wurden zunächst in mm bestimmt, zur Normierung mit dem Faktor $K = \nu(CHCl_3)/7.27$, dem Verhältnis von im Spektrum gemessener Verschiebung des $CHCl_3$ - Signals ($(CHCl_3)$) zu seiner Standardverschiebung 7.27 ppm [85], multipliziert und dann in ppm umgerechnet.

Die so erhaltenen Verschiebungswerte sind in den Tabellen 3.4.-3.7. wiedergegeben. Sie stellen das unmittelbare Ergebnis der durchgeführten Lanthaniden-induzierten ^1H - NMR - Shiftmessungen dar: für die einzelnen Protonen sind die gemessenen Verschiebungen im Zusammenhang mit den jeweiligen Lanthanid/Substrat - Verhältnissen L/S aufgelistet.

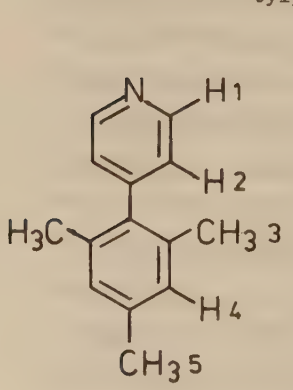
Tabelle 3.4. und 3.5. zeigen die Werte für 3-Mesitylpyridin, wobei in Tabelle 3.5. das im Gemsich vorliegende 4-Fluorphenylmesitylen wegen fehlender Adduktbildung nicht aufgeführt wurde, Tabelle 3.6. diejenigen für 4-Mesitylpyridin und Tabelle 3.7. die Daten für ein äquimolares Gemisch der beiden genannten Mesitylpyridine.

Die Meßergebnisse für die Einzelsubstrate sind für den gesamten Meßbereich in Abbildung 3.2. und 3.3. einzeln, für den linearen Anstiegsbereich, L/S kleiner 0.16, in Abbildung 3.4. zusammen graphisch veranschaulicht. Letzteres kann zum Vergleich mit Abbildung 3.5. dienen: dort sind die

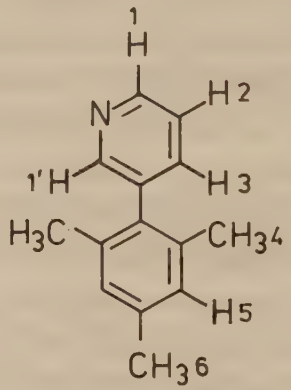
Verschiebungswerte für das Mesitylpyridingemisch unter der Annahme einer 1:1 - Verteilung des $Eu(fod)_3$ auf die beteiligten Substrate dargestellt, und es zeigt sich unmittelbar, daß diese Annahme irrig ist, worauf später noch eingegangen wird.

Die in den Tabellen und Abbildungen getroffene Zuordnung der Signale und den in Abbildung 3.1. gekennzeichneten Protonen war für 4-Mesitylpyridin problemlos, da nur fünf und zudem gut getrennte ^1H - NMR - Signale zu beobachten waren. Beim 3-Mesitylpyridin war die Zuordnung der ortho-Pyridin- und Mesityl-Protonen, die ersten wegen ihrer unterschiedlichen Kopplungen und die zweiten wegen ihrer Singulettsignale, noch direkt möglich, während dies für die meta- und para-Pyridinprotonen nur über Berechnungen nach der McConnell-Robertson-Gleichung eindeutig bestimmt werden konnte.

Abbildung 3.1. Bezifferung der Protonen im 3- und 4-Mesitylpyridin



4-MPY



3-MPY

Tabelle 3.4. ^1H - NMR - LIS - Meßwerte für 3-Mesitylpyridin, Einzelmessung, Bezifferung der Protonen nach Abbildung 3.1., Angaben in ppm

	Pyridinprotonen						Mesitylenprotonen		
L/S	1'	1	2		3		4	5	6
0	8.47	8.62	7.46	7.50	7.36	7.43	2.02	6.99	2.34
0.010	8.67	8.84	7.53	7.56	7.42	7.49	2.05	7.00	2.35
0.021	8.95	9.14	7.63	7.65	7.52	7.59	2.10	7.02	2.35
0.031	9.23	9.44	7.72	7.76	7.60	7.68	2.16	7.04	2.37
0.041	9.50	9.73	7.80	7.84	7.69	7.77	2.21	7.05	2.37
0.052	9.75	10.01	7.90	7.93	7.77	7.85	2.26	7.07	2.39
0.062	10.04	10.32	8.00	8.03	7.87	7.95	2.31	7.08	2.40
0.072	10.29	10.59	8.08	8.11	7.95	8.03	2.35	7.10	2.40
0.083	10.57	10.88	8.17	8.20	8.03	8.12	2.41	7.12	2.41
0.093	10.83	11.18	8.26	8.29	8.13	8.20	2.45	7.13	2.42
0.114	11.33	11.72	8.44	8.47	8.28	8.36	2.55	7.17	2.43
0.135	11.87	12.30	8.62	8.65	8.45	8.53	2.65	7.20	2.45
0.155	12.37	12.82	8.78	8.82	8.61	8.69	2.73	7.23	2.46
0.259	14.63	15.24	9.54	9.56	9.31	9.39	3.14	7.37	2.53
0.518	18.86	19.74	10.96	10.99	10.64	10.71	3.85	7.62	2.64
1.036	23.56	24.76	12.51	12.71	11.97	12.24	4.62	7.90	2.77

Abbildung 3.2. Graphische Wiedergabe der ^1H - NMR - LIS - Meßwerte für 3-Mesitylpyridin aus Tab. 3.4.

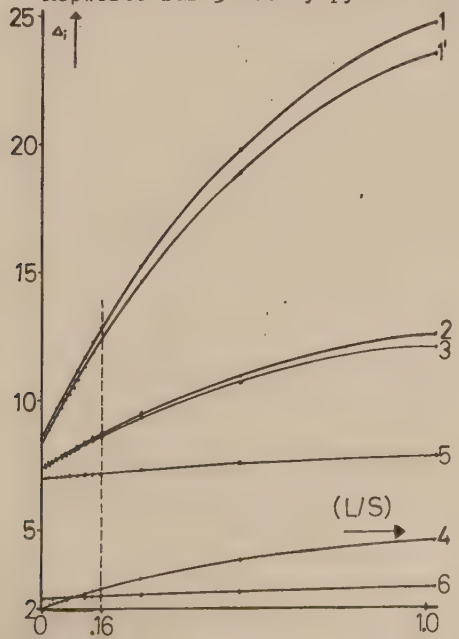


Tabelle 3.5. ^1H - NMR - LIS - Meßwerte für 3-Mesitylpyridin im Gemisch mit 4-Fluorphenylmesitylen, Bezifferung der Protonen nach Abbildung 3.1., Angaben in ppm, S = 3-Mesitylpyridinkonzentration

	Pyridinprotonen						Mesitylenprotonen		
L/S	1'	1	2		3		4	5	6
0	8.49	8.62	7.44	7.48	7.34	7.41	2.00	6.97	2.32
0.011	8.78	8.95	7.55	7.58	7.44	7.51	2.06	7.00	2.33
0.021	9.08	9.27	7.66	7.68	7.54	7.61	2.13	7.02	2.35
0.032	9.33	9.54	7.74	7.78	7.62	7.71	2.17	7.04	2.36
0.042	9.60	9.84	7.83	7.87	7.72	7.80	2.23	7.06	2.38
0.053	9.87	10.13	7.93	7.97	7.80	7.89	2.28	7.08	2.38
0.064	10.14	10.43	8.03	8.06	7.89	7.97	2.33	7.11	2.40
0.074	10.41	10.71	8.11	8.14	7.97	8.05	2.38	7.12	2.41
0.085	10.70	11.02	8.22	8.25	8.07	8.15	2.43	7.13	2.42
0.095	10.99	11.34	8.31	8.34	8.16	8.24	2.48	7.15	2.42
0.117	11.51	11.90	8.49	8.52	8.33	8.40	2.58	7.18	2.44
0.138	11.99	12.43	8.65	8.68	8.48	8.56	2.66	7.22	2.45
0.159	12.49	12.96	8.81	8.86	8.63	8.71	2.75	7.24	2.47

Tabelle 3.6. ^1H - NMR - LIS - Meßwerte für 4-Mesitylpyridin, Einzelmessung, Bezifferung der Protonen nach Abbildung 3.1., Angaben in ppm

	Pyridinprotonen			Mesitylenprotonen	
L/S	1	2	3	4	5
0	8.70	7.10	2.00	6.98	2.33
0.005	8.80	7.13	2.02	6.98	2.34
0.016	9.14	7.25	2.08	7.02	2.36
0.026	9.46	7.35	2.14	7.05	2.38
0.037	9.83	7.46	2.19	7.07	2.39
0.047	10.18	7.57	2.26	7.10	2.42
0.058	10.50	7.67	2.32	7.14	2.44
0.069	10.82	7.77	2.38	7.17	2.46
0.079	11.14	7.87	2.43	7.20	2.48
0.090	11.46	7.97	2.49	7.23	2.49
0.100	11.78	8.07	2.53	7.25	2.53
0.127	12.59	8.32	2.68	7.32	2.56
0.153	13.43	8.57	2.81	7.40	2.60
0.206	14.89	9.03	3.07	7.52	2.69
0.308	17.52	9.83	3.53	7.76	2.84
0.572	22.06	11.26	4.33	8.18	3.10
0.962	24.32	12.03	4.78	8.40	3.23

Abbildung 3.3. Graphische Darstellung der ^1H - NMR - LIS - Meßwerte für 4-Mesitylpyridin aus Tab. 3.6.

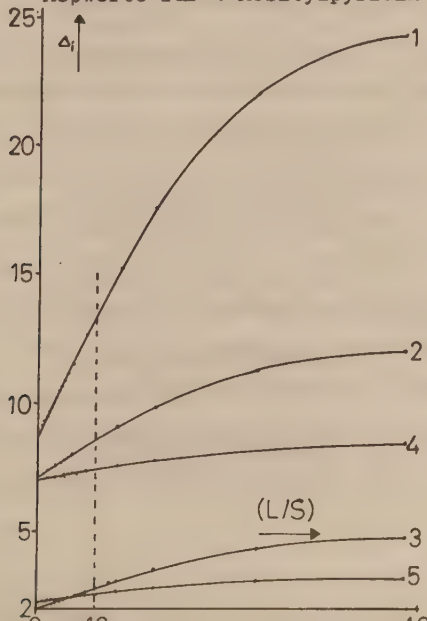


Tabelle 3.7. ^1H - NMR - LIS - Meßwerte für 3- und 4-Mesitylpyridin, äquimolares Gemisch, Bezifferung der Protonen nach Abbildung 3.1., Angaben in ppm, S = Summe der Einzelkonzentrationen von 3- und 4-Mesitylpyridin

	3 - Mesitylpyridin									4 - Mesitylpyridin				
	Pyridin - H						Mesitylen - H			Pyridin - H			Mesitylen - H	
L/S	1'	1	2		3		4	5	6	1	2	3	4	5
0	8.46	8.60	7.42	7.45	7.33	7.38	2.00	6.97	2.33	8.68	7.08	2.00	6.97	2.33
0.010	8.63	8.80	7.48	7.51	7.38	7.44	2.04	6.98	2.34	9.08	7.20	2.06	6.98	2.34
0.021	8.84	9.01	7.56	7.59	7.45	7.52	2.08	7.00	2.34	9.53	7.33	2.15	7.03	2.38
0.031	9.05	9.25	7.64	7.67	7.53	7.60	2.12	7.03	2.35	9.96	7.48	2.23	7.09	2.40
0.042	9.24	9.45	7.70	7.73	7.60	7.66	2.15	7.03	2.36	10.37	7.60	2.30	7.12	2.43
0.052	9.45	9.68	7.76	7.80	7.66	7.73	2.19	7.05	2.37	10.78	7.74	2.38	7.16	2.45
0.063	9.66	9.90	7.84	7.88	7.73	7.80	2.23	7.07	2.38	11.18	7.86	2.43	7.20	2.48
0.073	9.85	10.10	7.92	7.95	7.80	7.88	2.27	7.08	2.39	11.55	7.98	2.50	7.23	2.50
0.084	10.04	10.31	7.98	8.01	7.87	7.93	2.30	7.09	2.39	11.91	8.09	2.57	7.27	2.52
0.094	10.26	10.55	8.05	8.09	7.93	8.00	2.35	7.10	2.40	12.30	8.21	2.63	7.30	2.55
0.115	10.68	10.99	8.19	8.22	8.06	8.13	2.42	7.13	2.42	13.00	8.43	2.75	7.36	2.58
0.136	11.12	11.47	8.33	8.36	8.20	8.27	2.50	7.15	2.42	13.72	8.64	2.87	7.43	2.62
0.157	11.55	11.90	8.48	8.52	8.32	8.40	2.57	7.18	2.43	14.35	8.85	2.98	7.48	2.65

3.3.3. Bestimmung der absoluten, extrapolierten und der relativen LIS - Werte

Die Bestimmung der auf ein Lanthanid/Substrat - Konzentrationsverhältnis L/S = 1 extrapolierten Anfangssteigungen m_i (Gl. 3.6.) geschah durch lineare Regressionsanalyse der bis L/S = 0.16 erhaltenen Verschiebungswerte Δ_i mittels eines Taschenrechners von Texas Instruments, Typ SR - 51 A. In den Abbildungen 3.2. und 3.3. sind die Grenzen der linearen Abhängigkeit von Δ_i und L/S, d.h. Konstanz von m_i, durch die senkrechte, durchbrochene Linie optisch angezeigt.

Das Gemisch von 3-Mesitylpyridin mit 4-Fluorphenylmesitylen konnte wegen dessen LIS - inerten Verhaltens wie die Einzelsubstratmessungen behandelt werden

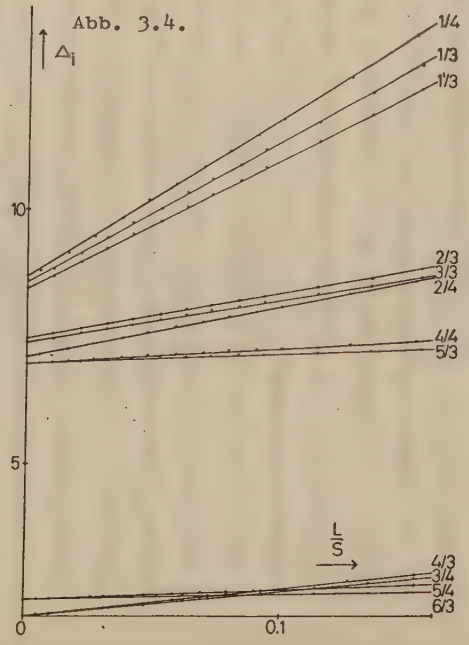
Bei der m_i - Bestimmung aus der Messung des Mesitylpyridingemisches mußte anders verfahren werden. Vergleicht man die Abbildungen 3.4. und 3.5., so verhalten sich die m_i - Werte bei der Annahme einer gleichgroßen Adduktbildung im Gemisch (Abb. 3.5.) anders als in der Einzelmessung (Abb. 3.4.): offensichtlich zeigt 4-Mesitylpyridin im Gemisch relativ größere Steigungen als in seiner Einzelmessung, während sich 3-Mesitylpyridin dazu reziprok verhält. Dies ist auf unterschiedliche Bildungskonstanten der jeweiligen Addukte mit $Eu(fod)_3$ zurückzuführen, deren Relation diesem Mischungsexperiment zu entnehmen ist. Mischungs- und Konzentrationseffekte können wegen der Übereinstimmung der Einzelmessung von 3-Mesitylpyridin (Tab. 3.4.) mit dem Mischungsexperiment von 3-Mesitylpyridin/4-Fluorphenylmesitylen (Tab. 3.5.)

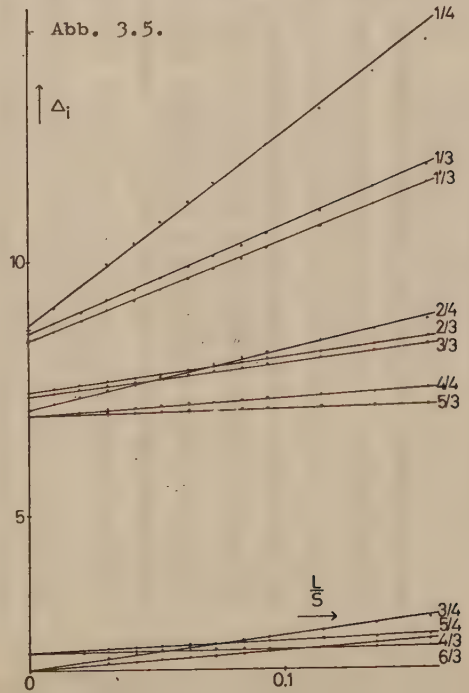
Darstellung der ^1H - NMR - LIS - Werte für 3- und 4-Mesitylpyridin als Funktion von (L/S):

Abbildung 3.4. (links) Einzelmessung, Daten aus den Tabellen 3.4. und 3.6. bis L/S = 0.16

Abbildung 3.5. (rechts) 1 : 1 - Mischung, Daten aus Tabelle 3.7.

Kennzeichnung am rechten Bildrand: Protonenbezifferung nach Abb. 3.1./3- und 4-Mesitylpyridin





weitgehend ausgeschlossen werden. Zur quantitativen Lösung dieses Problems [86] wurde zunächst unter der Annahme einer Gleichverteilung des Lanthanids auf die Substrate:

$$\frac{L_3}{S_3} = \frac{L_4}{S_4} \qquad \text{Gl. 3.13.}$$

mit S_3 3-Mesitylpyridinkonzentration

S_4 4-Mesitylpyridinkonzentration

L_3 Anteil der Lanthanidkonzentration am LS_3 - bzw.

L_4 LS_4 - Addukt,

durch lineare Regressionsrechnung die extrapolierten Anfangssteigungen in der Mischung, $m'_{i,k}$, bestimmt. Die tatsächlichen, d.h. einer Einzelmessung entsprechenden $m_{i,k}$ - Werte wurden nach

$$m_{i,k} = P_k(L/S)\ m'_{i,k}$$

$$\text{mit } P_k = P_{i,k} = \Big(\sum_i^n P_{i,k}\Big)/n \qquad \text{Gl. 3.14.}$$

$$P_{i,k} = m'_{i,k} / m_{i,o,k} \ ,$$

wobei $m'_{i,k}$ mit Annahme 3.13. ermittelte Anfangssteigung im Gemisch für Proton i im Substrat k

$m_{i,o,k}$ Anfangssteigung für Proton i im Substrat k, bestimmt aus der Einzelmessung

n Anzahl der Protonen im Substrat k

k 3- oder 4-Mesitylpyridin,

durch Multiplikation mit einem Normierungsfaktor P für jedes Proton der einzelnen Substrate erhalten.
Die so gewonnenen Daten sind mit denen der anderen Messungen in Tabelle 3.9. und 3.10. zusammengestellt.

Tabelle 3.9. Ergebnisse der linearen Regressionsrechnung für die ^1H - NMR - LIS - Messungen am 3-Mesitylpyridin, für jedes Proton in:

Zeile 1: Einzelmessung, Tabelle 3.4.
Zeile 2: Mischung mit 4-Fluorphenylmesitylen Tabelle 3.5.
Zeile 3: Mischung mit 4-Mesitylpyridin, Tabelle 3.7.

Bezifferung der Protonen nach Abbildung 3.1.

Proton i	Steigung m_i (ppm)	Achsenabschnitt a_i (ppm)	Korrelations-koeffizient K	^1H-NMR-Signal ohne LSR (ppm)
1	27.449	8.593	1.000	8.62
	27.366	8.673	1.000	8.62
	26.617	8.575	1.000	8.60
1'	25.389	8.446	1.000	8.47
	25.266	8.527	1.000	8.49
	24.859	8.425	1.000	8.46
2(1)	8.621	7.453	1.000	7.46
	8.612	7.468	0.999	7.44
	8.502	7.418	1.000	7.42
2(2)	8.629	7.485	1.000	7.50
	8.697	7.496	1.000	7.48
	8.523	7.450	1.000	7.45
3(1)	8.141	7.354	1.000	7.36
	8.126	7.365	0.999	7.34
	8.069	7.326	1.000	7.33
3(2)	8.206	7.427	1.000	7.43
	8.172	7.440	0.999	7.41
	8.189	7.388	1.000	7.38
4	4.690	2.014	1.000	2.02
	4.718	2.021	0.999	2.00
	4.564	2.002	1.000	2.00
5	1.598	6.985	1.000	6.99
	1.706	6.985	0.996	6.97
	1.681	6.975	0.995	6.97
6	0.793	2.343	0.996	2.34
	0.939	2.330	0.989	2.32
	0.873	2.332	0.990	2.33

Tabelle 3.10. Ergebnisse der linearen Regressionsrechnung für die ^{1}H - NMR - LIS - Messungen am 4-Mesitylpyridin, für jedes Proton in:

Zeile 1: Einzelmessung, Tabelle 3.6.
Zeile 2: Mischung mit 3-Mesitylpyridin, Tabelle 3.7.

Bezifferung der Protonen nach Abbildung 3.1.

Proton i	Steigung m_i (ppm)	Achsenabschnitt a_i (ppm)	Korrelations-koeffizient K	^{1}H-NMR-Signal ohne LSR (ppm)
1	31.060	8.673	1.000	8.70
	30.623	8.769	0.999	8.68
2	9.661	7.100	1.000	7.10
	9.577	7.104	0.999	7.08
3	5.386	1.998	1.000	2.00
	5.301	2.019	0.998	2.00
4	2.774	6.973	1.000	6.98
	2.886	6.970	0.996	6.97
5	1.822	2.331	0.996	2.33
	1.825	2.331	0.996	2.33

Insgesamt belegen die ausgezeichneten Korrelationskoeffizienten die Linearität der Funktion $\Delta_i = f(L/S)$ im betrachteten Anfangsbereich kleiner L/S - Relationen. Vergleicht man die Ergebnisse der verschiedenen Messungen, so läßt sich ein systematischer Fehler erkennen: Protonen mit niedrigen Anfangssteigungen m_i, vor allem H 5 und H 6 im 3-Mesitylpyridin, zeigen größere Abweichungen als die mit hohen m_i - Werten. Die - unerheblich - kleineren Korrelationskoeffizienten lassen dabei auf eine etwas größere Streuung der Werte schließen. Die aus Tabelle 3.4. - 3.7. zu entnehmenden, sehr geringen Absolutänderungen der Signallage dieser Protonen sowie die Tatsache, daß diese Protonensignale in den Gemischen sich mit den analogen Protonensignalen des Misch-

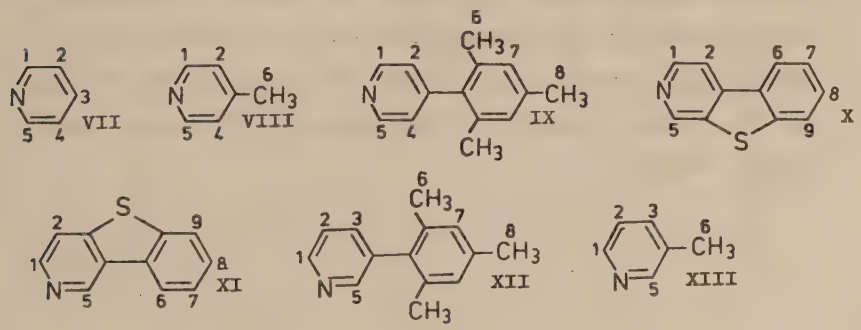
ungspartner im NMR - Spektrum überlagern, zeigen zwei experimentelle Grenzen: große Moleküle mit großen r_i - Werten (Gl. 3.1.) und ähnliche Substrate in Mischungsexperimenten mit sich überlagernden Peaks im NMR - Spektrum erlauben - unabhängig voneinander - nur eingeschränkte Genauigkeit in der Δ_i - Bestimmung und damit der m_i - Berechnung.
Zum Vergleich eigener Meßwerte mit veröffentlichten Daten sind in Tabelle 3.11. einige ausgewählte Pyridinderivate zusammengestellt.
Neben der erwarteten, Gl. 3.1. entsprechenden r - abhängigen Abnahme der m_i - Werte bei zunehmendem Abstand zum adduktbildenden Stickstoff fällt auf, daß das unsubstituierte Pyridin VII wesentlich größere, das mit einem voluminösen Mesitylrest in 3-Stellung substituierte XII erheblich kleinere absolute LIS - Werte aufweist als die übrigen Verbindungen. Im wesentlichen werden diese Unterschiede auf sterische Effekte zurückzuführen sein, die in Abhängigkeit von der Lage - relativ zum Stickstoff - und Größe der Substituenten die Adduktbildung mit dem Eu - Komplex erschweren.
Messungen an ortho-substituierten Pyridinderivaten, die nicht in Tabelle 3.11. einbezogen sind, zeigen so z.B. für das ortho-Ringproton deutlich niedrigere absolute LIS - Werte von 2.72 - 19.4 [86,87,88], und nur im Chinolin wird ein vergleichbar hoher Wert von 26.64 [86] gefunden.
Berücksichtigt man die Vielzahl möglicher Fehlerquellen, Verunreinigungen der eingesetzten Reagenzien und Lösungsmittel, apparative Meßungenauigkeiten, Fehlertoleranzen in Spektrenauswertung und ihre Vervielfachung durch die ausgeführte Extrapolation, so erscheint die Übereinstimmung der

Tabelle 3.11. Extrapolierte LIS - Werte einiger ausgewählter und eigener ^1H - NMR - LIS - Messungen von Pyridinderivaten, Angaben in ppm, Bezifferung der Protonen nach Abbildung 3.6.,[a)]

Sub - strat	Pyridinprotonen 1	2	3	4	5	Substituentenprotonen 6	7	8	9	Lit.
VII	37.7	12.0	10.0	12.0	37.7					87)[b)]
	35.37	11.11	11.00	11.11	35.37					86)[c)]
VIII	30.9	10.0		10.0	30.9	8.7				87)[b)]
IX	31.06	9.66		9.66	31.06	5.39	2.77	1.82		f)[d)]
	30.62	9.58		9.58	30.62	5.30	2.89	1.83		f)[d)]
X	30.4	9.9			27.4	5.3	2.9	2.4		88)[e)]
XI	31.0	9.8			24.2	4.1	1.6	2.0	2.9	88)[e)]
XII	27.45	8.63	8.17		25.39	4.69	1.60	0.79		f)[d)]
	27.37	8.65	8.15		25.27	4.72	1.71	0.94		f)[d)]
	26.62	8.51	8.13		24.86	4.56	1.68	0.87		f)[d)]
XIII	30.8	9.1	9.6		29.2	6.2				87)[b)]

a) alle Messungen mit $Eu(fod)_3$ als Verschiebungsreagenz und in $CDCl_3$ als Lösungsmittel
b) ohne Konzentrationsangabe
c) 0.3 molare Substratkonzentration
d) 0.5 molare Substratkonzentration in Einzelmessungen, 1 molare Substratkonzentration in Gemischen, jeweils am Meßreihenbeginn
e) 0.5 molare Substratkonzentration
f) Werte für IX aus Tab. 3.10. und für XII aus Tab.3.9., aufgerundet auf zwei Stellen zum übersichtlichen Vergleich; bei XII sind gemittelte Werte für Proton 2 und 3 angegeben

Abbildung 3.6. Verbindungen und Protonenbezifferung für Tab.3.11.



aufgeführten Daten zufriedenstellend.

Die ebenfalls durch lineare Regressionsrechnung ermittelten, auf das am stärksten verschobene ortho-Pyridinproton bezogenen, relativen Lanthaniden-induzierten Shifts von 3- und 4-Mesitylpyridin sind in den Tabellen 3.12. und 3.13. wiedergegeben. Dabei konnten alle vorhandenen Meßpunkte herangezogen werden, da - wie die Abbildungen 3.7. und 3.8. für die Einzelmessungen am 3- und 4-Mesitylpyridin belegen - auch bis zu Konzentrationsverhältnissen von L/S = 1 die Linearität relativer LIS - Werte erhalten bleibt.

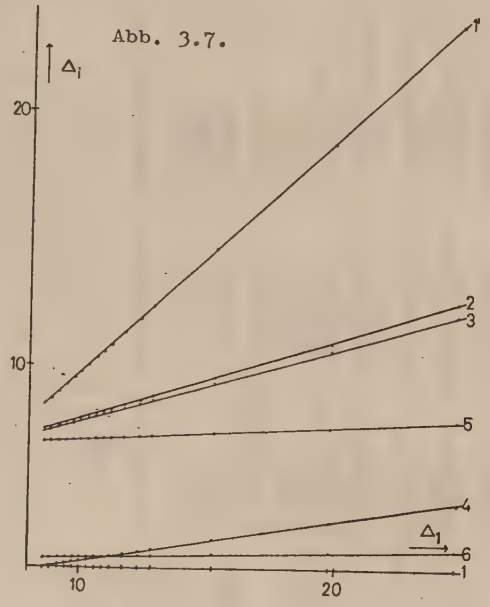
Im Gegensatz zu den absoluten, extrapolierten LIS - Werten weisen die relativen LIS - Werte keinen systematischen Fehler zwischen den verschiedenen Messungen auf. Sie streuen jedoch so stark, daß sie nur bis zur dritten Stelle - entgegen ihren Korrelationskoeffizienten - anzugeben sind.

Werden die relativen LIS - Werte auf der Basis der absoluten m_i - Werte berechnet, so lassen sich veröffentlichte Meßdaten - in der Regel in absoluten Größen angegeben - meist auch ohne exakte Kenntnis der experimentellen Bedingungen miteinander vergleichen. So sind die Werte aus Tab. 3.11. in Tabelle 3.14. in relative LIS - Werte umgerechnet. Der prinzipielle Unterschied zwischen den unterschiedlich ermittelten relativen LIS - Werten liegt darin, daß letztere nur für kleine, erstere aber für alle L/S - Quotienten bestimmt wurden.

Darstellung der relativen ^1H - NMR - LIS - Werte, bezogen auf Proton 1 (Abb. 3.1.), in ppm:

Abbildung 3.7. 3-Mesitylpyridin, Daten der Tabelle 3.12. sind die Steigungen der Graden

Abbildung 3.8. 4-Mesitylpyridin, Daten der Tabelle 3.13. sind die Steigungen der Graden



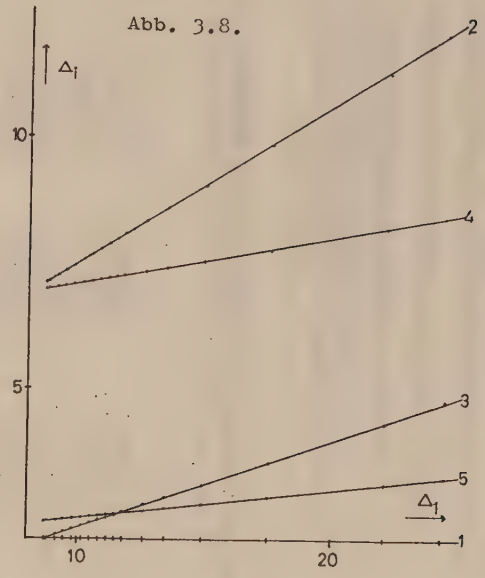


Tabelle 3.12. Relative LIS - Werte für 3-Mesitylpyridin, aus Daten der Tabellen 3.4,5,7. durch lineare Regressionsanalyse ermittelt

Zeile 1: Einzelmessung, Tabelle 3.4.
Zeile 2: Mischung mit 4-Fluorphenylmesitylen, Tabelle 3.5.
Zeile 3: Mischung mit 4-Mesitylpyridin, Tabelle 3.7.

Proton i[a]	Steigung $m_{i,rel}$	Achsenabschnitt a_i (ppm)	Korrelationskoeffizient K
1	1		
1'	0.9350	0.3940	1.0000
	0.9232	0.5205	1.0000
	0.9340	0.4162	1.0000
2(1)	0.3129	4.7662	1.0000
	0.3149	4.7368	0.9999
	0.3199	4.6738	0.9998
2(2)	0.3202	4.7193	0.9999
	0.3178	4.7395	0.9999
	0.3201	4.7049	0.9998
3(1)	0.2880	4.8960	0.9998
	0.2970	4.7889	0.9999
	0.3030	4.7282	0.9995
3(2)	0.2962	4.8855	1.0000
	0.2987	4.8494	0.9998
	0.3079	4.7473	0.9995
4	0.1621	0.6377	0.9997
	0.1718	0.5305	0.9961
	0.1714	0.5331	0.9994
5	0.0568	6.4991	0.9999
	0.0624	6.4434	0.9969
	0.0631	6.4337	0.9944
6	0.0262	2.1233	0.9989
	0.0343	2.0323	0.9907
	0.0327	2.0511	0.9880

a) Bezifferung der Protonen nach Abbildung 3.1.

Tabelle 3.13. Relative LIS - Werte für 4-Mesitylpyridin, aus Daten der Tabellen 3.6. und 3.7. durch lineare Regressionsanalyse ermittelt

Zeile 1: Einzelmessung, Tabelle 3.6.
Zeile 2: Mischung mit 3-Mesitylpyridin, Tabelle 3.7.

Proton i[a]	Steigung $m_{i,rel}$	Achsenabschnitt a_i (ppm)	Korrelationskoeffizient K
1	1		
2	0.3128	4.3822	0.9999
	0.3128	4.3608	1.0000
3	0.1760	0.4647	0.9999
	0.1730	0.5015	0.9998
4	0.0906	6.1838	0.9999
	0.0929	6.1562	0.9984
5	0.0572	1.8381	0.9997
	0.0586	1.8186	0.9983

a) Bezifferung der Protonen nach Abbildung 3.1.

Tabelle 3.14. Relative LIS - Werte einiger ausgewählter und eigener ^1H - NMR - LIS - Messungen von Pyridinderivaten, berechnet aus den absoluten, extrapolierten LIS - Werten der Tabelle 3.11.[a)]

Substrat	Pyridinprotonen 1	2	3	4	5	Substituentenprotonen 6	7	8	9	m_1 (ppm)
VII	1	0.318	0.265	0.318	1					37.7
	1	0.314	0.311	0.314	1					35.37
VIII	1	0.324		0.324	1	0.282				30.9
IX	1	0.311		0.311	1	0.174	0.089	0.059		31.06
	1	0.313		0.313	1	0.173	0.094	0.060		30.62
X	1	0.326			0.901	0.174	0.095	0.078		30.4
XI	1	0.316			0.781	0.132	0.052	0.065	0.094	31.0
XII	1	0.314	0.298		0.925	0.171	0.058	0.029		27.45
	1	0.316	0.298		0.923	0.172	0.062	0.034		27.37
	1	0.320	0.305		0.934	0.171	0.063	0.033		26.62
XIII	1	0.295	0.312		0.948	0.201				30.8

a) Substrat- und Protonenkennzeichnung nach Abbildung 3.6.

3.3.4. Diskussion der ^1H - NMR - LIS - Meßergebnisse

Die angeführten ^1H - NMR - LIS - Meßdaten lassen Interpretationen über die Stöchiometrie, die Struktur und die relative Bildungsstärke der $Eu(fod)_3$/Pyridinderivat - Addukte zu.

Zunächst erlaubt die Bestimmung der extrapolierten LIS - Werte aus dem Mischungsexperiment von 3- und 4-Mesitylpyridin eine quantitative Ermittlung der relativen Bildungsstärken, wie sie für andere Pyridinderivate in ebenfalls 1:1 - Gemischen schon ausgeführt wurde [86]. Die nach Gleichung 3.14. erhaltenen $P_{i,k}$ - und P_k - Werte sind in Tabelle 3.15. zusammengestellt.

Tabelle 3.15. $m'_{i,k}$-, $P_{i,k}$- und P_k-Werte, entsprechend Gl. 3.14., erhalten aus dem Mischungsexperiment für 3- und 4-Mesitylpyridin (MPY), sowie $m_{i,o,k}$-Werte aus Tabelle 3.9. und 3.10. [a]

3-Mesitylpyridin: $P_{(3\text{-MPY})} = 0.797$, (k = 3-MPY)

Proton i	1	1'	2 [b]	3 [b]	4	5	6
m'_i	21.046	19.657	6.731	6.428	3.608	1.329	0.690
$m_{i,o}$	27.449	25.389	8.625	8.174	4.690	1.598	0.793
P_i	0.767	0.774	0.780	0.786	0.769	0.832	0.870

4-Mesitylpyridin: $P_{(4\text{-MPY})} = 1.206$, (k = 4-MPY)

Proton i	1	2	3	4	5
m'_i	36.973	11.563	6.400	3.460	2.203
$m_{i,o}$	31.060	9.661	5.386	2.774	1.822
P_i	1.190	1.197	1.188	1.247	1.209

a) Bezifferung der Protonen nach Abbildung 3.1.
b) hier sind die über beide Werte aus der Tabelle 3.9. gemittelten Größen angegeben

Aus dem Verhältnis $P_{(4\text{-MPY})} / P_{(3\text{-MPY})} = 1.51$ läßt sich auf eine 1.5 - fache Adduktbildungsstärke des 4-Mesitylpyridin mit $Eu(fod)_3$, verglichen mit 3-Mesitylpyridin, schließen. Anders gesagt werden ca. 60 % des zugesetzten Shift-Reagenzes vom 4-Mesitylpyridin und ca. 40 % vom 3-Mesitylpyridin zur Adduktbildung herangezogen. Diese unterschiedlich ausgeprägte Adduktbildungsfähigkeit läßt sich aus den LIS - Werten selbst nicht in dieser Deutlichkeit ersehen, denn das Verhältnis z.B. der entsprechenden ortho-Pyridinprotonen-LIS's beträgt nur 1.13.

Eine einfache sterische Hinderung allein als Ursache dieses Effektes anzunehmen ist nicht möglich: erstens ist nach Y. Nagawa et. al. [86] für 4-substituierte Pyridinderivate das Verhältnis der P_K - Werte, bezogen auf Pyridin, für 4-Methylpyridin 1.22 und für 4-Chlorpyridin 0.79 und somit von den Elektronendonoreigenschaften des Substituenten abhängig, zum zweiten sind die Substitutionspositionen im Pyridin, entsprechend dem Einfluß des im Ring elektronegativ wirkenden Stickstoffatoms, nicht gleichwertig. Nimmt man dazu durch p_H - abhängige, optische Messungen bestimmte p_{K_a} - Werte von 3- und 4-Alkyl- [89] bzw. -Phenylpyridinen [90] als Maß für die elektronische Einflußnahme des Substituenten auf die Basizität des Pyridinstickstoffes, bezogen auf Protonen als Lewis - Säure, dann zeigen 4-Methyl-, -Äthyl- und -i-Propylpyridin mit einem um 0.34 - 0.30, 4-t-Butylpyridin mit einem um 0.17 und 4-Phenylpyridin mit einem um 0.75 größeren p_{K_a} - Wert gegenüber den analogen 3-substituierten Pyridinen eine entsprechend höhere Basizität. Dabei liegt nur der p_{K_a} - Wert für 3-Phenylpyridin unterhalb des für das unsubstituierte

Pyridin gemessenen Wertes, was bedeutet, daß - außer bei der letztgenannten Verbindung - alle Substituenten die Basizität des Pyridinstickstoffatoms erhöhen, diejenigen in 4-Position jedoch um die angegebenen Differenzen stärker als in 3-Stellung.

Für diesen elektronischen Effekt auf die Basizität des Stickstoffes gegenüber Protonen, wie es in den p_{K_a}-Messungen bestimmt wird, ist ein sterischer Einfluß des Substituenten von untergeordneter Bedeutung. Dies ändert sich jedoch für die in LIS - Messungen von Gemischen ermittelten, relativen Basizitäten der Mesitylpyridine gegenüber dem Europium als Lewis - Säure, da dieses durch voluminöse Chelatkomplexliganden sterisch gegen eine Adduktbildung abgeschirmt ist. Sterischer wie elektronischer Effekt wirken dabei in die gleiche Richtung: 3-Mesitylpyridin bildet mit $Eu(fod)_3$ sowohl wegen seiner verringerten Basizität als auch auf grund stärkerer sterischer Behinderung schwächere Addukte als 4-Mesitylpyridin.

Vor allem ist es jedoch der sterische Einfluß des Substituenten, der eine Annäherung des Substrates - hier ein Pyridinderivat - an das von voluminösen Chelatkomplexliganden umgebende Europium - Zentralion erschwert. Dabei wird die Orientierung des Substrates zum Eu - Komplex und seinem Dipolfeld - betrachtet man das Addukt im Modell eines räumlich fixierten 1:1 - Assoziates - durch den Substituenten geändert: während für 4-Pyridinderivate in Tabelle 3.14. für ortho(1,5)- und meta(2,4)-Ringprotonen gleiche LIS - Werte gemessen werden, spalten bei 3-substituierten Pyridinen die

ortho-Protonen am Pyridinring auf. Das dem Substituenten entgegengesetzte Proton 1 wird stärker verschoben als das ihm benachbarte Proton 5. Im genannten Assoziatmodell heißt dies, daß ein 4-Pyridinderivat symmetrisch, ein 3-Pyridinderivat asymmetrisch zur senkrecht zur Pyridinringebene und in einer magnetischen Achse (Eu⟶N) liegenden Ebene orientiert ist - weggedrückt vom Substituenten. Als Maß für diesen Effekt kann das Verhältnis der LIS - Werte der ortho-Ringprotonen am Pyridin gelten: die relativen LIS - Werte für das 5 - Proton in Tabelle 3.14. werden in der Reihenfolge der Verbindungen XIII > XII > X > XI kleiner, wie Größe und räumliche Lage der Substituenten es qualitativ erwarten lassen.

Die getroffenen Aussagen über Struktur und relative Bildungsstärke der Addukte wie vor allem die im folgenden Kapitel dargestellten Strukturbestimmungsversuche der 3-/4-Mesitylpyridine setzen voraus, daß Struktur und Stöchiometrie der Addukte eindeutig sind oder - im Modell effektiver Axialsymmetrie - im statistischen Mittel so angenommen werden können. In Abschnitt 3.2. wurde schon angedeutet, daß in LIS - Messungen an Adamantanderivaten mit $Eu(fod)_3$ für einige Protonen L/S - abhängige, relative LIS - Werte gefunden wurden, die nicht durch lineare, sondern nur noch durch nichtlineare Regressionsrechnung zu ermitteln waren [80].

Wendet man Gl. 3.11. auf Gl. 3.10. zur Berechnung relativer LIS - Werte an, d.h. unter der Annahme, daß gleichzeitig LS - und LS_2 - Addukte in der Meßlösung vorliegen (Gl. 3.15.), so ist der relative LIS - Wert nur dann L/S - unabhängig,

wenn Δ_1/Δ_2 konstant ist [80]. Ursache für variable Δ_1/Δ_2 - Quotienten sind entweder unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten der Addukte nach Gleichung 3.8. oder - nimmt man eindeutige LS_2 - Stöchiometrie an - unterschiedliche räumliche Orientierung der beiden Substratmoleküle im Dipolfeld ihres Eu - Zentralions. Der zweite Fall ist angesichts des schnellen Austausches, gemessen an der NMR - Zeitskala, unwahrscheinlich.

In Abbildung 3.9. sind für die LIS - Einzelmessungen an 3- (oben) und 4-Mesitylpyridin (unten) die relativen LIS - Werte aller Protonen gegen das Lanthanid/Substratkonzentrationsverhältnis L/S aufgetragen: ihre Unabhängigkeit vom L/S - Verhältnis im gemessenen Bereich bis L/S = 1 ist offenkundig.

In Tabelle 3.16. sind vier auf verschiedenen Wegen erhaltene, relative LIS - Werte der gleichen Messungen zusammengestellt, die innerhalb ihrer Streuung übereinstimmen. Dies zeigt, daß die Auswertung einer Messung auf grund unterschiedlicher Rechenwege (Spalte 2 und 3) vergleichbar großen Abweichungen unterliegt, wie sie auch - nimmt man alle Spalten zum Vergleich - in Abhängigkeit vom L/S - Bereich gefunden werden. Vergleicht man mit entsprechenden Werten aus Tabelle 3.12. bzw. 3.13., so läßt sich dieser Befund auch auf verschiedene Messungen erweitern.

Insgesamt erweisen sich die in dieser Arbeit erhaltenen relativen LIS - Werte unabhängig vom L/S - Verhältnis, und - berücksichtigt man früher zitierte Daten ebenfalls - liegen in den hier ausgewerteten Meßlösungen eindeutig LS_2 - Addukte vor.

Abbildung 3.9. Relative ^1H - NMR - LIS - Werte in Abhängigkeit vom Lanthanid/Substrat - Verhältnis L/S für 3-Mesitylpyridin (oben) und 4-Mesitylpyridin (unten), Einzelmessungen
Protonenbezifferung am rechten Bildrand nach Abb. 3.1.; Ordinate wie Abszisse nicht kontinuierlich skaliert: L/S - Quotienten aus Tab. 3.4. und 3.6., Δ_i/Δ_1 - Quotienten aus Tab. 3.12. und 3.13. (Mittel)

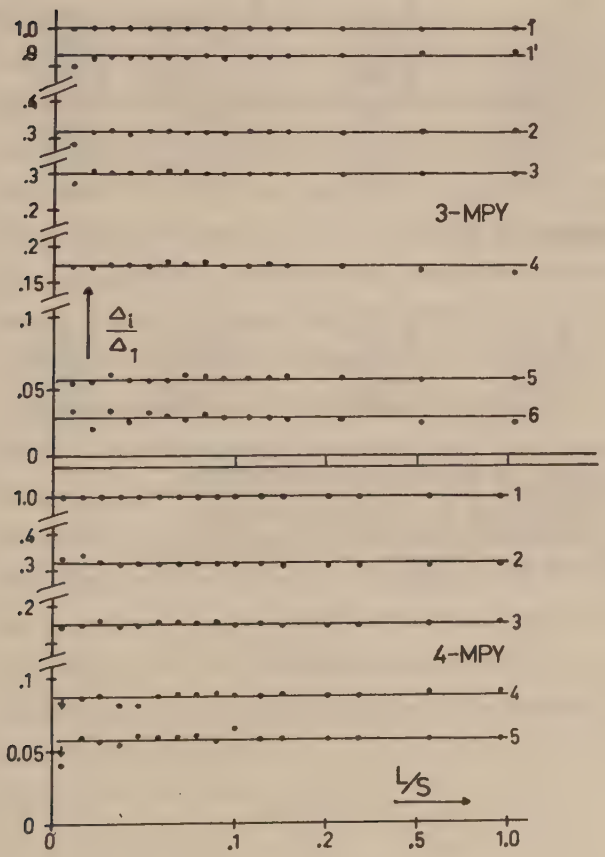


Tabelle 3.16. Relative ^1H - NMR - LIS - Werte für Einzelmessungen an 3- und 4-Mesitylpyridin, bezogen auf Proton 1

Spalte 1: aus extrapolierten, absoluten LIS - Werten berechnet
Spalte 2: durch Regressionsrechnung bestimmt
Spalte 3: aus L/S - korrelierten, relativen LIS - Werten gemittelt
Spalte 4: aus NMR - Shift bei höchstem L/S - Verhältnis (ca. 1) ermittelt

3-Mesitylpyridin

Proton i [e]	$_1$ [b]	$_2$ [c]	$_3$ [a)c]	$_4$
1	1	1	1	1
1'	0.925	0.935	0.922(8)	0.935
2(1)	0.314	0.313	0.311(8)	0.312
2(2)	0.314	0.320	0.311(9)	0.323
3(1)	0.297	0.288	0.292(10)	0.286
3(2)	0.299	0.296	0.301(7)	0.298
4	0.171	0.162	0.170(4)	0.161
5	0.058	0.057	0.057(2)	0.057
6	0.029	0.026	0.030(3)	0.026

4-Mesitylpyridin

Proton i	$_1$ [b]	$_2$ [d]	$_3$ [a)d]	$_4$
1	1	1	1	1
2	0.311	0.313	0.317(8)	0.316
3	0.173	0.176	0.174(3)	0.178
4	0.089	0.091	0.085(12)	0.091
5	0.059	0.057	0.057(5)	0.057

a) in Klammern ist die Streuung angegeben
b) aus 12 Meßpunkten bis L/S = 0.16 berechnet
c) aus 15 Meßpunkten bis L/S = 1 berechnet
d) aus 16 Meßpunkten bis L/S = 1 berechnet
e) Bezifferung der Protonen nach Abbildung 3.1.

3.4. Quantitative Auswertung von ^1H - NMR - LIS - Messungen als Versuch zur Strukturaufklärung organischer Moleküle

Nimmt man ausschließlich dipolare, paramagnetische Wechselwirkungen zwischen Lanthanid-Shift-Reagenz und Substrat an und vernachlässigt dabei sowohl den diamagnetischen als auch den Kontakt-Shiftanteil - wie es bei ^1H - NMR - LIS - Messungen mit Lanthanidchelatkomplexen wie $Ln(fod)_3$ oder $Ln(dpm)_3$ zulässig ist (Kapitel 3.1.) - so lassen sich die gemessenen LIS - Werte in ihrer Geometrieabhängigkeit auf zwei unterschiedlichen Wegen quantitativ auswerten:

1.) Bei Kenntnis der Struktur und der anisotropen magnetischen Suszeptibilitäten des Lanthanid/Substrat - Adduktes aus Einzelkristallmessungen werden nach der vollständigen Gleichung 3.5. für dipolare Shifts die einzelnen Δ_i - Werte berechnet und mit den in Lösung gemessenen LIS - Daten korreliert. Hiermit kann überprüft werden, ob die vereinfachende Annahme ausschließlich dipolarer Wechselwirkung zwischen dem paramagnetischen Lanthanid - Zentralion und dem adduktierten Substrat zutrifft.

2.) Sind als experimentelle Daten nur die LIS - Meßergebnisse bekannt, so werden diese mit den über Gleichung 3.1. berechneten Δ_i - Werten korreliert. Die Konstante K in dieser Gleichung besitzt keinen eindeutigen physikalischen Inhalt, sondern stellt einen Faktor dar, mit dem die nach $(3 \cos^2 \Theta_i - 1 / r_i^3)$ berechneten Δ_i - Werte in der Korrelation mit den experimentellen LIS - Werten eine Gerade mit Steigung 1 ergibt.

3.4.1. Korrelation experimenteller LIS - Werte mit den nach der für dipolare Wechselwirkung vollständigen Gleichung 3.5. berechneten A_1 - Werten

Eine Röntgenstrukturanalyse von $Ho(dpm)_3(4\text{-picolin})_2$ [68] zeigt C_2 - Symmetrie für den genannten Komplex, in dem die (Ho-N) - Bindungen einen Winkel von 139.1(8)° bilden und somit zusammen nicht axialsymmetrisch zu einer der Molekülachsen liegen können. Ein ähnliches Ergebnis wurde für $Eu(dpm)_3(pyridin)_2$ [69] mit etwas größerem (Eu-N) - Abstand von 2.651(4) Å - gegenüber 2.53(3) Å für den (Ho-N) - Abstand - gefunden.

Für $Ln(dpm)_3(3\text{-picolin})_2$ - mit Ln = Lanthaniden - wurden Kristallsuszeptibilitäten gemessen, deren Komponenten zwar mit den Kristallachsen, aber bis auf die in der C_2 - Molekülachse liegende z - Komponente nicht mit den anderen Molekülachsen zusammenfallen. So wurde der Winkel zwischen einer Kristall- und einer Molekülachse bestimmt, und zwar durch Anpassung der nach Gleichung 3.5. mit den bekannten Struktur- und Kristall-Suszeptibilitätsdaten berechneten an die experimentellen LIS-Werte der 4-Methylprotonen des 4-Picolins [66]. Mit 18° ergab sich dabei ein Wert, der ohne Kenntnis der Suszeptibilitäten, aber mit den Strukturdaten von $Eu(dpm)_3(pyridin)_2$ und unter Einbeziehung aller gemessenen LIS - Werte für $Eu(dpm)_3(L)_2$ mit L = Pyridin zu 24° [67], L = 4-Picolin zu 22° [91], L = L = 3,5-Lutidin zu 26° [91] und L = 3-Picolin zu 22° [67] ermittelt wurde. In der Röntgenstrukturbestimmung wurde der Winkel zwischen dem N-N - Vektor und der betrachteten Kristallachse mit 34° erhalten, so daß der Winkel zwischen der

(Eu-N) - Verbindungsachse und der magnetischen Molekülachse - hier als x-Achse definiert - für L = Pyridin 10°, L = 4-Picolin 12°, L = 3,5-Lutidin 8° und L = 3-Picolin 12° beträgt. Die Konstanten, das sind die Suszeptibilitätsterme in Gl.3.5., für die genannten Europium-Komplexe, sind in Tabelle 3.17. zusammengestellt.

Tabelle 3.17. Konstanten $K_1 = \frac{1}{3N}(\chi_z - \frac{1}{2}(\chi_x + \chi_y))$ und $K_2 = \frac{1}{2N}(\chi_x - \chi_y)$ für $Eu(dpm)_3(L)_2$ [a]

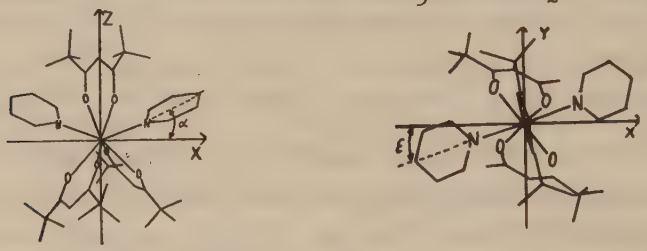
Verbindung	K_1	K_2	ε(°)	Lit.
$Eu(dpm)_3$(pyridin)$_2$	555 ± 49	-1330 ± 190	10	64)
" " "	-1022 ± 98 [b]		90	64)
" " "	1141 ± 48 [c]		0	64)
$Eu(dpm)_3$(3-picolin)$_2$	540 ± 35	-1309 ± 147	12	91)
$Eu(dpm)_3$(4-picolin)$_2$	541 [d]			91)
" " "	529 ± 68	-1520 ± 270	12	77)
$Eu(dpm)_3$(3,5-lutidin)$_2$	473	-1460 ± 160	8	77)

a) Konstanten sind in Einheiten von VVK/Mol angegeben
b) nach Gl. 3.5.a) berechnet, mit Magnetachse in der C_2 - Achse des Komplexmoleküls
c) nach Gl. 3.5.a) berechnet, mit Magnetachse in der Eu-N - Verbindungslinie
d) berechnet nach Kristalldaten von $Ln(dpm)_3$(4-picolin)$_2$, Ref. 67)

Während K_1 und K_2 sich in Vorzeichen und Betrag unterscheiden, zeigt die Tabelle für 4-Picolin als Substrat gute Übereinstimmung zwischen der mit den experimentell bestimmten Suszeptibilitäten errechneten und der über Gl. 3.5. mit LIS - Wert-Korrelation optimierten Konstanten K_1. Wichtig in dieser Arbeit ist die mit experimentellen Strukturdaten für $Eu(dpm)_3$(pyridin)$_2$ nach Gl. 3.1. ermittelte Konstante von 1141, die

unter der Annahme eines in der magnetischen x-Achse liegenden (Eu-N) - Vektors gültig ist. Für die später darzustellenden, eigenen Berechnungen werden einerseits diese Konstanten für $\varepsilon = 0$ und andererseits die in den Rechnungen nach Gl. 3.5. mit K_1 und K_2 erhaltenen Winkel ε Richtwerte für die Güte der nach Gl. 3.1. optimierten Eu-Positionen sein.

Abbildung 3.10. Struktur des $Eu(dpm)_3(pyridin)_2$ - Komplexes



(1) in der x,z - Ebene [69]
(2) in der x,y - Ebene [64], Winkel $\varepsilon = 10^{\circ}$ zwischen N-N - Vektor und x - Achse

Nimmt man den für die $Ho(dpm)_3(4\text{-picolin})_2$ - Struktur [68] gefundenen Winkel zwischen den Ho-N - Bindungen von $139.1(8)^{\circ}$ hinzu, so lassen sich folgende Forderungen an die Richtwerte stellen, die auch für Berechnungen nach Gl. 3.1. in dieser Arbeit gelten bzw. ungefähr den Fehler gegenüber Gl. 3.5. abschätzen lassen.

1.) Der r(Eu-N) - Abstand sollte nicht kürzer als 2.6 Å sein.
2.) Der Winkel α ist als halbe Differenz von 180 - 139° mit ungefähr 20° anzugeben, und es sollte nicht erheblich davon abgewichen werden.

3.) Der Winkel ε beträgt für alle zitierten $Eu(dpm)_3(L)_2$ - Komplexe im Mittel 11° und sollte ebenfalls ungefähr eingehalten werden.

4.) Der für ε = 0 berechnete Wert von 1141 VVK/Mol der Konstanten in Gl. 3.1. für $Eu(dpm)_3(pyridin)_2$ gibt die Größenordnung für K an.

Diese aus experimentellen Bestimmungen oder Berechnungen nach Gl. 3.5. mit bekannten Komplexstrukturdaten gewonnenen Daten legen den Rahmen fest, aus dem Berechnungen nach Gl. 3.1. nicht zu weit herausfallen sollten, um Gültigkeit beanspruchen zu können.

Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß es sich in den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen um Pyridinderivate mit größeren Substituenten sowie Shift-Reagenzien mit unsymmetrisch substituierten Chelatliganden handelt und daß wegen dieser Unterschiede gegenüber den zitierten Literaturbeispielen die Grenzen möglicher Abweichungen nicht zu eng gesetzt werden können.

3.4.2. Korrelation gemessener ^1H - NMR - LIS - Werte mit berechneten Δ_i - Werten unter der Annahme axialsymmetrischer Addukte (Gl. 3.1.)

Wiederum allein dipolare Wechselwirkung zwischen Substrat und paramagnetischem Zentralion vorausgesetzt, wird bei unbekannter Adduktstruktur die einfache McConnell-Robertson-Gleichung 3.1. zur Berechnung der Δ_i - Werte benutzt.

Im Gegensatz zu dem im Abschnitt 3.4.1. hierzu Festgestellten berechtigt eine früher kurz skizzierte Modellrechnung [70]

zur Annahme einer effektiven axialen Symmetrie im Lanthanid/Substrat - Addukt. Der Widerspruch liegt darin, daß in 3.4.1. eine definierte und bekannte, hier nun eine statistisch gemittelte Adduktstruktur vorliegt, die wegen des schnellen Austausches - gemessen an der NMR - Zeitskala - der Substrate im Addukt zutreffend erscheint. Somit erlauben die im LIS - Experiment gegebenen Bedingungen die Anwendung der Gleichung 3.1.

Allgemein wird die Berechnung der Adduktstruktur, d.h. die optimale Anpassung der berechneten an die gemessenen LIS - Werte, auf folgende Weise durchgeführt [56]:

1.) Die Molekülstruktur des Substrates wird aus Dreiding-Modellen, Standardbindungsabständen oder exakten Angaben aus direkten Strukturbestimmungen in kartesische Koordinaten umgerechnet. Dabei liegt das basische, koordinationsfähige Zentrum des Substrates per definitionem im Ursprung des Koordinatensystems. Durch zwei Hilfspunkte werden die negative x - Achse - in deren Richtung der Substratrest orientiert ist - und die y - Achse und damit die xy - Ebene fixiert.

2.) Die Lage des paramagnetischen Verschiebungszentrums, hier Europium, wird in Richtung der positiven x - Achse in der rechten Hälfte des Koordinatensystems gesucht. In bestimmten Winkelintervallen wird für jeden Ort auf einer Halbkugel - mit dem Koordinatenursprung als Basismittelpunkt - über Gleichung 3.1. der LIS - Wert jedes einzelnen Protons berechnet. Über ein least-square Rechenverfahren erhält man eine Korrelationsgerade der berechneten mit den experimentell ermittelten LIS -

Werten für jede Ln - Position, deren Qualität mit dem Korrelationskoeffizienten und dem Hamilton'schen Agreementfaktor (Gl. 3.16.) überprüft wird: je größer der Korrelationsfaktor (≤ 1) und je kleiner der Agreementfaktor (≥ 0), umso besser stimmen Berechnung und Experiment überein.

Die Größe der Halbkugel wird durch Eingabe eines Intervalls oder eines bestimmten Wertes für den Ln-X - Abstand (Ln = Lanthanidzentralion, X = Koordinationszentrum im Substrat), der dem Radius der Halbkugel entspricht, vorgegeben. Dabei wird im gewählten Rauminterval der Ort des Zentralions mit der besten Korrelation gefunden.

3.) Mit den drei Koordinaten des Lanthanids sowie der Konstanten K der Gleichung 3.1. - berechnet in der Korrelation als Skalierungsfaktor für die berechneten LIS - Werte unter der Bedingung, daß die Koorelationsgerade eine Steigung 1 aufweist - ergeben sich vier Variablen in der Rechnung. Für die korrekte Festlegung der Adduktstruktur braucht man demnach mindestens vier verschiedene Meßwerte aus dem LIS - Experiment.

Interessiert man sich darüberhinaus für ein Strukturelement im Substrat - z.B. wie hier für den Verdrillungswinkel der Ringebenen in Biphenylverbindungen - so sind für diese fünfte Variable mindestens fünf experimentelle LIS - Werte notwendig, um eine Unterscheidung einzelner Strukturen zu erlauben.

4.) Der von Hamilton in die Statistik eingeführte Agreementfaktor [92] wird in der Form der Gleichung 3.16.:

$$R = \left(\frac{\sum_i (\Delta_{i,exp} - \Delta_{i,ber})^2 \, w_i}{\sum_i (\Delta_{i,exp})^2 \, w_i} \right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{Gl. 3.16.}$$

mit

$\Delta_{i,exp}$ gemessener LIS - Wert für Proton i

$\Delta_{i,ber}$ nach Gl. 3.1. berechneter LIS - Wert für Proton i

w_i Gewichtsfaktor für Proton i

$w_i = 1$ 1 NMR - Signal = 1 Proton

$w_i = n$ 1 NMR - Signal = n Protonen, zur

Berechnung und Unterscheidung von Addukt - bzw. Substrat-Strukturen in LIS - Experimenten herangezogen [93,94].

Er erlaubt - bei zunehmender Anzahl der Meßwerte mit steigender Sicherheit - Wahrscheinlichkeitsauusagen über das Vorliegen einer Struktur gegenüber anderen auf der Basis ihrer R - Verhältnisse.

Die Gewichtung sollte für alle Signale im NMR - Spektrum gleich sein, so daß die berechneten Δ_i - Werte verschiedener Kerne mit gleichem experimentellem LIS - Wert gemittelt werden [56]. Anderenfalls wird die Lage des Zentralions auf die Symmetrieebene der im LIS - Experiment äquivalenten Kerne gezwungen: im Pyridin z.B., in dem die ortho- und meta-Protonen jeweils nur einem Signal entsprechen, würde das Zentralion nur in der Spiegelebene senkrecht zur Ringebene liegen können, auch wenn andere Orte möglicherweise eine bessere Korrelation ergeben würden.

Statt die $\Delta_{i,ber}$ - Werte kann man auch die Lage bzw. die Koordinaten verschiedener Kerne eines NMR - Signales

mitteln, wenn es sich dabei um im Molekül frei rotierende und nicht zu große Gruppen - z.B. eine Methylgruppe - handelt. Zwar sind diese beiden Mittelungen - LIS - Wert- bzw. Koordinatenmittelung - nicht gleich, doch bei ausreichendem Abstand zum Lanthanidion wird dieser Unterschied vernachlässigbar [56].

Das dargestellte, allgemeine Verfahren zur Berechnung der Addukt- und Substratstruktur durch Korrelation berechneter und experimenteller LIS - Werte ist auf verschiedene Weise modifiziert worden [103 - 109], worauf hier nicht näher eingegangen werden soll. Das in dieser Arbeit benutzte Rechenprogramm (siehe folgendes Kapitel) entspricht jedoch dieser Beschreibung.

3.4.3. Versuche zur Bestimmung des Verdrillugnswinkels Ø in Mesitylpyridinen durch quantitative Auswertung der ^1H - NMR - LIS - Experimente

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen ^1H - NMR - LIS - Werte für 3- und 4-Mesitylpyridin wurden mit Hilfe eines in FORTRAN geschriebenen Computerprogrammes LIS-SB-TUE-COORD an der Telefunken-Rechenanlage TR 440 im Rechenzentrum der Universität Tübingen ausgewertet.
Das verwendete Programm baut auf dem Programm LISSB-5-1 von H.J. Schneider und E.F. Weigand [95,96] auf und wurde auf folgende Weise von U. Plücken [97] geändert und erweitert. Aus dem Hauptprogramm wurde im wesentlichen der Geometrieteil übernommen, mit dem die Koordinaten des Ln berechnet werden. Die Unterprogramme STRUKT, das zur Berechnung von r_i und Θ_i (Gl. 3.1.) dient, und TAB, das den Agreementfaktor als Funktion der Winkel RHO und PHI bei jeweils konstantem r(Eu-N) in Form einer Matrix ausdrucken läßt, blieben unverändert. Völlig umgestaltet wurde das Unterprogramm LISSA, in dem die Ausgleichsgrade zwischen experimentellen und berechneten LIS - Werten, deren Steigung und Achsenabschnitt sowie der Agreementfaktor R (Gl. 3.16.) ermittelt und die statistische Betrachtung dieser Größen ausgeführt wird. Für die lineare Regression wird dabei durch 1000-fache Gewichtung des Nullpunkts zunächst ein Nullpunktdurchgang der Geraden erzwungen, so daß in der Geradengleichung $y = mx + b$ der Achsenabschnitt b gegen Null geht. Nach Multiplikation der berechneten LIS - Werte mit der als Skalierungsfaktor verwendeten Konstanten $K = 1/m$ wird eine neue

Ausgleichsgerade bestimmt, wobei nun der Nullpunkt unberücksichtigt bleibt,und für die bei völliger Übereinstimmung von Experiment und Rechnung die Steigung m = 1 und der Achsenabschnitt b = 0 erhalten wird. Aus den Abweichungen der berechneten von den experimentellen LIS - Werten wird nach Gl. 3.16. der Agreementfaktor R ermittelt. Dabei ist der Gewichtungsfaktor w_i immer 1, da die LIS - Werte chemisch äquivalenter Kerne zwar einzeln berechnet, aber in der Regression ihr arithmetisches Mittel verwendet wird, so daß pro NMR - Signal nur ein LIS - Wert eingeht.

Für die jeweils besten Lösungen werden anschließend folgende statistische Größen bestimmt [100].

1.) die Standardabweichung zwischen berechneten und experimentellen LIS - Werten,

2.) die Standardabweichung zwischen berechneten LIS - Werten und den entsprechenden Werten auf der Ausgleichsgeraden (unerklärter Fehler),

3.) die Standardabweichung für die Steigung m und den Achsenabschnitt b,

4.) der Stichprobenkorrelationskoeffizient und das Stichprobenbestimmtheitsmaß, die bei kleiner Stichprobenzahl zu gute Werte ergeben,

5.) das berichtigte Bestimmtheitsmaß, das die Ergebnisse von Rechnungen mit unterschiedlicher Anzahl von experimentellen Werten unmittelbar vergleichbar macht,

6.) PSI nach Exner [95,96].

Zusätzlich wurde ein COORD - Unterprogramm (analog Dewar, QCPE 136) eingefügt, mit dem die Molekülkoordinaten berechnet und in das Hauptprogramm übergeben werden. Ein weiteres

Unterprogramm ROTA ermöglicht die Rotation eines beliebigen Molekülrestes um eine beliebige Bindung.

Als Eingabe werden folgende Daten benötigt:

1.) Anzahl der experimentellen LIS - Werte und der betrachteten Kerne,

2.) Multiplizitäten der Kerne, soweit sie größer als 1 sind,

3.) LIS - Werte als absolute oder relative Größen,

4.) Koordinaten der betrachteten Kerne oder Molekülparameter für die Berechnung durch COORD,

5.) Angaben über die Lage der Symmetrieachse des Raumelementes,

6.) Angaben über die Größe des Raumelementes, in dem die Lage des Lanthanids variiert werden soll,

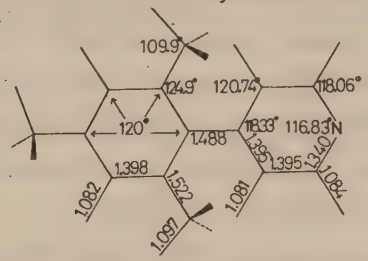
7.) Angaben darüber, ob der Skalierungsfaktor K aus der Regression ermittelt werden soll - wahlweise mit vorgegebenem oder variablem Vorzeichen - oder mit welchem eingegebenem Wert zu rechnen ist,

8.) bei Benutzung des Unterprogramms ROTA für die Rotation eines Molekülrestes um eine Bindung die Angabe aller Bindungen in Molekül sowie derjenigen, um die rotiert werden soll.

Im Ausdruck erhält man neben den Eingabedaten und den Molekülkoordinaten für jeden gewählten r(Eu-N) - Abstand die kartesischen und Polarkoordinaten des Ln, den Agreementfaktor R, die angegebenen statistischen Daten und die Konstante K sowie die Steigung und den Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden des jeweils kleinsten Agreementfaktors. Für den besten Wert einer Rechnung wird zusätzlich ein auf die einzelnen Kerne bezogener Datensatz sowie die schon genannte R, RHO, PHI - Matrix ausgedruckt.

Da keine Strukturbestimmung von Mesitylpyridinen vorlag, wurden die für die Berechnungen notwendigen Koordinaten aus einer Mikrowellenstrukturbestimmung des Pyridins [98] und der in dieser Arbeit ausgeführten Elektronenbeugungsstrukturbestimmung des 4-Fluor-2',4',6'-trimethylbiphenyl zu folgender Struktur zusammengesetzt:

Abbildung 3.11. Struktur der Mesitylpyridine, wie sie für die Berechnungen angenommen wurde, hier 4-Mesitylpyridin; Änderung im 3-Mesitylpyridin: $r(4\text{-H} - \text{C})_{\text{Pyridin}} = 1.077$ Å



Hierbei wurde angenommen, daß die in der Gasphase gefundene Struktur derjenigen im gelösten Zustand - bezogen auf das Molekülgerüst - ähnlich ist, wie es für Pyridin durch ^{1}H - NMR - Messungen in nematischer Phase bestätigt werden konnte [44,99].

Mit diesen vorgegebenen Strukturdaten wurden für verschiedene Modelle von 3- und 4-Mesitylpyridin versucht, mit dem beschriebenen Verfahren ein verdrillungswinkelabhängiges Minimum des Agreementfaktors zu finden. Allen Berechnungen liegen dabei folgende Bedingungen zu grunde:

1.) Die drei Methylgruppen-Protonen wurden als ein Proton genommen, dessen Lage durch Koordinatenmittelung im

Zentrum des durch die drei Protonen gebildeten Dreiecks erhalten wurde.

2.) In einem Abstand r(Eu-N) = 2.0 - 4.0 Å vom Stickstoff entfernt wurde der Ort des Europiums mit dem kleinsten Agreementfaktor auf jeder Halbkugel gesucht.

3.) Für jeden einzelnen (Eu-) - Abstand wurde dabei der Verdrillungswinkel der beiden Ringebenen im Bereich von 0 - 90° bzw. 0 - 180° variiert.

4.) Die Konstante K in Gl. 3.1. - als Skalierungsfaktor entspricht sie der reziproken Steigung der Regressionsgraden zwischen experimentellen und berechneten LIS - Werten - wurde positiv definiert. Der gegenteilige und beobachtete Fall bedeutet, daß bei gemessenem induziertem Tieffeld-Shift eine Hochfeldverschiebung berechnet wird, die physikalisch jedoch falsch und deshalb rechnerisch auszuschließen ist.

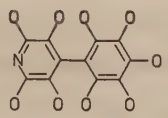
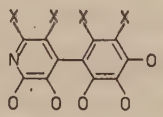
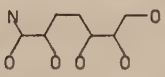
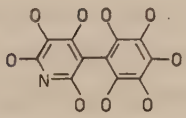
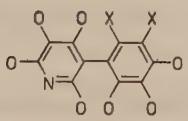
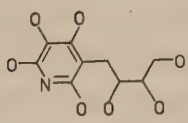
5.) In den Rechnungen wurden ausschließlich die absoluten LIS - Werte der Einzelmessungen aus den Tabellen 3.9. und 3.10. verwendet.

In Tabelle 3.18. sind die berechneten Modelle zusammengestellt, deren Ergebnisse im weiteren wiedergegeben werden. Die Modelle unterscheiden sich in den Berechnungen wie folgt.

1.) 9H/9LIS

Hier sind den neun Protonen (H) des ganzen Moleküls - eine Methylgruppe entspricht einem H - jeweils ein LIS - Wert zugeordnet, der bei chemisch äquivalenten Protonen identisch ist. In der Rechnung werden dann für neun verschiedene geo-

Tabelle 3.18. Molekülmodelle für 3- Und 4-Mesitylpyridin zur Berechnung der minimalen Agreementfaktoren (Gl. 3.16.)

Molekül[a]	Modellbezeichnung[b]	Modell[c]	Variationen[d] r(Eu-N)(Å)	ø(°)
4-MPY	9H/9LIS		2.0-4.0 (0.2)	0-90 (10)
4-MPY	9H/5LIS		2.0-4.0 (0.1)	0-90 (5)
4-MPY	5H/5LIS		2.0-4.0 (0.2) 2.1-3.1 (0.2)	0-180 (10)
3-MPY	9H/9LIS		2.0-4.0 (0.2)	0-90 (10)
3-MPY	9H/7LIS		2.0-4.0 (0.1)	0-90 (5)
3-MPY	7H/7LIS		2.0-4.0 (0.2) 2.1-3.1 (0.2)	0-180 (10)

a) MPY = Mesitylpyridin
b) Anzahl der Protonen/Anzahl der LIS - Werte
c) o = Proton mit LIS - Wert, x = Proton ohne LIS - Wert
d) Klammerwerte bedeuten Schrittweite, in denen variiert wurde

metrische Orte neun LIS - Werte ermittelt, so daß die Regressionsrechnung über neun Punkte geht. Da jedoch nur 5 bzw. 7 experimentelle LIS - Werte vorliegen, ist das System so auf fiktive Weise überbestimmt.

2.) 9H/5(7)LIS

Dieses Modell entspricht den realen Verhältnissen, wenn die Vereinfachung hinsichtlich der Methylgruppen akzeptiert wird. In diesem Fall werden für neun einzelne geometrische Orte ebenfalls neun LIS - Werte berechnet, die jedoch bei gleichem experimentellem LIS - Wert gemittelt werden, so daß in der Regressionsrechnung nur fünf(sieben) Pnukte erscheinen.

3.) 5H/5LIS und 7H/7LIS

Der realen Anzahl gemessener LIS - Werte wird hier eine reduzierte Anzahl von Protonen gegenübergestellt, um das Problem auf ein möglichst einfaches Modell zurückzuführen, in dem die sich überlagernden Effekte der beiden anderen Modelle getrennt betrachtet werden können.

Die Regressionsrechnung erfaßt dabei fünf(sieben) Einzelwerte.

Bei der Variation des Verdrillungswinkels ist hierbei zu beachten, daß die Rotation der Mesitylgruppen um die Ringverknüpfung nicht schon nach 90°, wie bei den ersten Modellen, sondern erst nach 180° sich zu wiederholen beginnt. Impliziert ist allerdings, daß die Lage des Verschiebungszentrums Eu nicht in der C_2 - Achse des Pyridinringes fixiert ist, sondern sich im Prinzip jeden Ort relativ zum Molekül für eine optimale Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Werten suchen kann.

3.4.3.1. Die Konstante K in Gl. 3.1. als Maß für die Vertrauenswürdigkeit der Berechnungen nach Gl. 3.1.

Den ins Einzelne gehenden Darstellungen möchte ich noch einige allgemeine Zusammenhänge voranstellen, wie sie u.a. bei den hier durchgeführten Rechnungen gefunden wurden.

Gleichung 3.1.,

$$\Delta_i = K\left(\frac{3\cos^2\Theta_i - 1}{r_i^3}\right) \qquad \text{Gl. 3.1.}$$

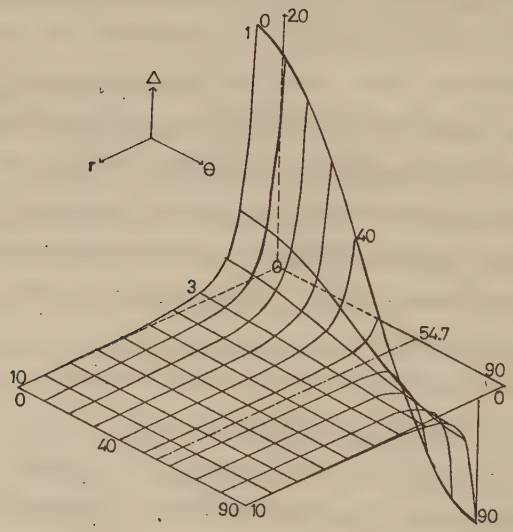
dies sei hier noch einmal wiederholt, stellt ein vierdimensionales Problem dar, das nur im System von mindestens 4 Gleichungen - entsprechend vier experimentellen LIS - Werten - lösbar ist. Dabei sind die drei Koordinaten des magnetisch wirksamen Zentrums (Cu) relativ zu einem fixierten Molekül und die Konstante K als Skalierungsfaktor die vier Variablen. Die Einführung des Verdrillungswinkels ϕ als zusätzliche Variable erfordert demnach mindestens fünf Bestimmungsgleichungen: diese Bedingung ist im 4-MPY exakt und im 3-MPY übererfüllt.

Eine dreidimensionale Darstellung von Gleichung 3.1. zeigt Abbildung 3.12. mit K = 1 im Bereich von r_i = 1 - 10 Å und Θ_i = 0 - 90°. Anschaulich wird einerseits die starke r- und Θ - Abhängigkeit von Δ bei kleinem Θ und r und andererseits der Vorzeichenwechsel von Δ bei Θ = 54.7°.

Die Parallelität der Linien mit gleichem Θ und r - man kann sie auch Isograde bzw. Isometer nennen - ist augenscheinlich nur bis 40° und ab 3 Å gewährleistet, was bedeutet, daß die Lage und der LIS - Wert von Protonen im kritischen Bereich sehr genau bekannt sein müssen, um noch brauchbare Werte in

der Korrelation erhalten zu können. Umgekehrt werden weit entfernte Protonen in der Genauigkeit ihrer Δ- Werte zunehmend unabhängiger von der exakten Kenntnis ihrer Lage. Diesem theoretischen Sachverhalt verhält sich der experimentelle entgegengesetzt: die experimentelle Δ- Bestimmung wird bei großem Δ, d.h. kleinem r, genauer.

Abbildung 3.12. Dreidimensionale Darstellung der Gleichung 3.1. für K = 1, r = 1 - 10 Å, Θ = 0 - 90°



Die Konstante K in Gl. 3.1. wird bei gegebenem LIS - Wert mit wachsendem Abstand r und kleiner werdendem Winkel Θ - soweit der Bereich positiver Δ- Werte betrachtet wird - größer, da unter diesen Randbedingungen der Geometrieterm $3 \cos^2 \Theta - 1 / r^3$ kleiner wird.

An ausgewählten Beispielen sollen diese Zusammenhänge kurz dargestellt werden, wobei die dazu benötigten Parameter Abbildung 3.13. und 3.14. zu entnehmen sind.

Abbildung 3.13.

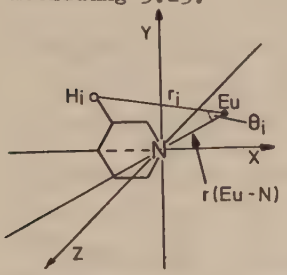


Abbildung 3.14.

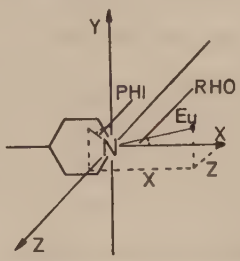


Abbildung 3.13. Parameter r_i und Θ_i der Gleichung 3.1. sowie r(Eu-N) im Koordinatensystem des Substrates

Abbildung 3.14. Polarkoordinaten r(Eu-N), RHO und PHI zur Lagebestimmung des Europiums in den Computerberechnungen sowie die entsprechenden kartesischen Koordinaten im Koordinatensystem des Substrates

Im Folgenden wird das Verhalten der Konstanten K der Gleichung 3.1. in Abhängigkeit von der Lage des Europiums diskutiert, wie sie in Abbildung 3.14. mit Polarkoordinaten beschrieben ist.

Es wird versucht, aus Berechnungen für 4-MPY die komplexen Zusammenhänge zu erhellen. Diese Verbindung eignet sich dafür relativ gut, da sie wegen ihrer C_2 - Symmetrie die einzelnen Abhängigkeiten eher erkennen läßt als z.B. 3-MPY. Die Entflechtung der einzelnen Komponenten an einem realen Beispiel - statt an einem fiktiven bzw. vereinfachten - zu versuchen, gründet sich auf die Erfahrung, daß bei Verzicht auf diesen Realitätsbezug die Problematik trivial wird. Gleichung 3.1. ist für den normalen Fall einer ^{1}H-NMR-LIS-

Messung an einem Molekül mit mehreren verschiedenen Protonen als Gleichungssystem zu formulieren:

$$\sum_{i}^{N} \Delta_i = K \sum_{i}^{N} \left(\frac{3 \cos^2 \Theta_i - 1}{r_i^3} \right) \qquad \text{Gl. 3.17.}$$

Dabei wird in der Korrelation der experimentellen mit den nach dem Geometrieterm errechneten LIS - Werten für die zunächst ermittelte Ausgleichsgrade K als Faktor erhalten, mit dem multipliziert die Ausgleichsgrade die Steigung 1 besitzt. Im Mittelpunkt steht deshalb die Frage, wie sich die Konstante in Abhängigkeit von den im Geometrieterm $(3 \cos^2 \Theta_i - 1 / r_i^3)$ enthaltenen Variablen r_i und Θ_i sowie der darin eingehenden Strukturvariablen ϕ (Verdrillungswinkel) verhält. Beide Größen werden von der Lage des Europiums als Verschiebungszentrum mit den Polarkoordinaten r(Eu-N), RHO und PHI bestimmt, nachdem die Struktur des Moleküls bzw. die x,y,z - Koordinaten der Protonen im Raum vorgegeben sind.

Die hier diskutierten Rechenergebnisse sind jeweils für das entsprechende Modell, den genannten Abstand r(Eu-N) und den Verdrillungswinkel ϕ die bestmögliche Korrelation mit dem geringsten Agreementfaktor R.

Die Konstante K als Funktion von r(Eu-N), RHO, PHI und ϕ

Mit RHO = 0° liegt Eu auf der x - Achse, PHI wird beliebig, und es läßt sich direkt die r - Abhängigkeit (r = r(Eu-N), sonst r_i) der Konstanten feststellen. Eine weitere Möglichkeit, bei konstantem PHI die K - Variation bei RHO - Änderung zu untersuchen, ergibt sich für PHI = 90°, Beides wurde in der Rechnung für 4-MPY, 9H/9LIS mit dem der Tabelle

3.19. zu entnehmendem Ergebnis realisiert.

Tabelle 3.19. Konstante K als Funktion von

(1) r(Eu-N) bei konstanten RHO = 0°, PHI = beliebig, ∅ = 90°
(2) r(Eu-N) und RHO bei konstanten PHI = 90°, ∅ = 0°

für 4-MPY, 9H/9LIS

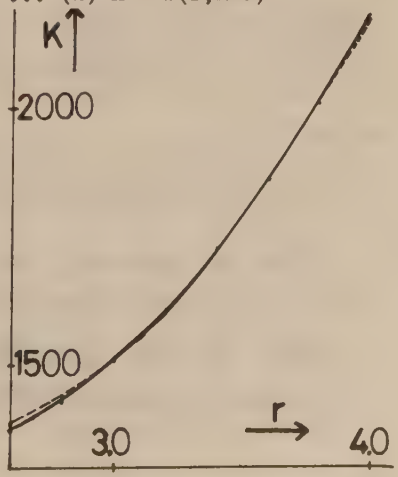
Nr.	V[c]	r(Eu-N) in Å 2.6	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0
(1)	K[a]	1367	1427	1510	1611	1730	1866	2018	2186
(2)	K[a]	1383	1434	1511	1611	1728	1863	2014	2182
	RHO[b]	35	30	25	21	19	18	18	17

a) K in VVK/Mol
b) in Grad (°)
c) V = Variable

Die Tabellenwerte sind in Abbildung 3.15. dargestellt und zeigen ein exponentielles Ansteigen der Konstanten mit wachsendem Abstand des Europiums vom Stickstoff und einen vernachlässigbaren Einfluß des Winkels RHO, dem Neigungswinkel des Eu-N - Vektors zur x - Achse, für PHI = 90°. Letzteres bedeutet, daß Eu in der Spiegelebene des Moleküls (für ∅ = 0,90°) sich der x - Achse mit zunehmendem Abstand nähert und damit gleichzeitig - vor allem wegen des wachsenden Abstandes - den Winkel Θ_i verringert: von 38.6°

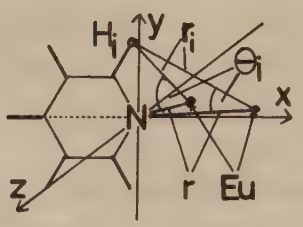
Abbildung 3.15. zu Tab. 3.19.

___ (1) K = f(r)
... (2) K = f(r,RHO)



bei 2.6 Å auf 27.5° bei 4.0 Å (mit i = ortho-Pyridinproton), wie es nebenstehende Abbildung deutlich macht.

Abbildung zum Text



Wie erwartet ist bei der in der Tabelle 3.19. nicht wiedergegebenen ∅ - Variation bei axialsymmetrischer Lage des Europiums die Konstante verdrillungswinkelunabhängig.

Vergleicht man die in der Tabelle 3.19. aufgeführten Werte für ∅ = 0° und 90° miteinander, so läßt sich auch im hier betrachteten Abstands- und PHI-Bereich für nichtkoaxiale Positionen des Eu nur wenig Einfluß des Verdrillungswinkels auf die Konstante feststellen. Diese Invarianz gegenüber der inneren Molekülrotation zeigt ebenso die Zusammenstellung der Werte für r(Eu-N) = 2.6/2.8 Å derselben Verbindung und desselben Modells bei ∅ = 0 - 90° in Tabelle 3.20.

Tabelle 3.20. Konstante K als Funktion von ∅, RHO und PHI für r(Eu-N) = 2.6/2.8 Å, 4-MPY, 9H/9LIS

r(Å)	V[a]	∅ (°) 0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
2.6	K[b]	1383	1383	1382	1381	1379	1375	1370	1367	1367	1367
	RHO[c]	35	35	33	30	26	20	13	0[d]	0[d]	0[d]
	PHI[c]	90	85	81	76	73	70	69	(72)[d]	(72)[d]	(72)[d]
2.8	K[b]	1434	1433	1432	1430	1428	1427	1427	1427	1427	1427
	RHO[c]	30	29	25	19	11	0[d]	0[d]	0[d]	0[d]	0[d]
	PHI[c]	90	89	88	88	87	(66)[d]	(66)[d]	(79)[d]	(130)[d]	(130)[d]

a) V = Variable b) in VVK/Mol c) in Grad (°)
d) mit RHO = 0 liegt Eu in der x - Achse und PHI wird beliebig

Dabei bleiben die K - Werte exakt konstant für PHI = 0°, und wenn die RHO - Änderung - sowieso im gleichen Bereich wie in Tabelle 3.19. für 2.6 Å und minimal für 2.8 Å - als einflußlos auf K akzeptiert wird, kann bei der auftretenden Änderung von PHI auch diese als wirkungslos auf die Konstante betrachtet werden.

Kurz gefaßt: Für r(Eu-N) $\geq$ 2.6 Å sind die Konstanten praktisch allein von diesem Abstand abhängig. Dies gilt, wie Tabelle 3.21. zeigt, für alle Modelle beider Verbindungen.

Tabelle 3.21. Konstante K als Funktion von r(Eu-N), gemittelt über ∅ = 0 - 90(180)°, für 3-/4-MPY

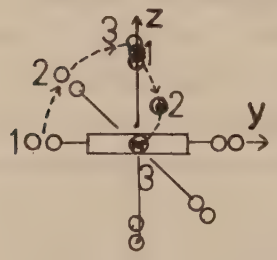
r(Å)	K (4-MPY) [a,b]			K (3-MPY) [a,b]		
	9H/9LIS	9H/5LIS	5H/5LIS	9H/9LIS	9H/7LIS	7H/7LIS
2.0	1498(64)	1551(19)	1664 (2388)	1277(70)	1323(36)	1340(17)
2.2	1379(34)	1410(17)	1918 (7031)	1187(45)	1202(22)	1215(21)
2.4	1351(18)	1384(26)	1812 (1794)	1168(36)	1172(13)	1178(27)
2.6	1375(8)	1550(88)	1392(20)	1199(12)	1200(4)	1205(9)
2.8	1429(5)	1378(6)	1338(26)	1224(2)	1226(2)	1224(3)
3.0	1510(1)	1432(6)	1398(30)	1294(2)	1292(1)	1292(3)
3.2	1611(0)	1518(6)	1483(23)	1381(1)	1378(1)	1379(5)
3.4	1730(2)	1621(10)	1585(40)	1483(2)	1477(4)	1480(9)
3.6	1865(2)	1729(10)	1693(40)	1598(3)	1589(8)	1595(11)
3.8.	2017(3)	1852(3)	1809(35)	1724(10)	1716(9)	1722(17)
4.0	2184(3)	1970(11)	1930(40)	1862(15)	1855(14)	1862(23)

a) in VVK/Mol
b) die in Klammern angegebenen Werte sind Differenzen, um die Extremwerte von den aufgeführten Mittelwerten abweichen

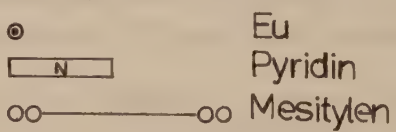
Die Winkelkoordinaten RHO und PHI nehmen mit wachsendem Verdrillungswinkel ∅ ab. Liegt Eu (Tab. 3.20.) für ∅ = 0° in der Spiegelebene des Moleküls (PHI = 90°), so weicht es mit zunehmender Verdrillung sowohl der Ebene als auch den

verdrillungswinkelabhängigen Mesitylprotonen aus, wie es Abbildung 3.16. veranschaulicht.

Abbildung 3.16. Eu - Position für r(Eu-N) = 2.6 Å mit Daten aus Tabelle 3.20.



Nr.	RHO(°)	PHI(°)	ϕ (°)
1	35	90	0
2	13	69	60
3	0	-	70-90



RHO und PHI und damit r_i und Θ_i sind ϕ - abhängig, ohne daß dies für $r \geq 2.6$ Å einen entscheidenden Einfluß auf die Konstante K ausübt.

Vergleicht man die K - Werte der verschiedenen Verbindungen miteinander, so lassen sich zwei Unterschiede zwischen 3- und 4-MPY feststellen:

1.) Für 3-MPY sind die Konstanten um ca. 10 % kleiner als die entsprechenden Werte für 4-MPY.

Zwei Gründe sind dafür anzuführen: zunächst liegen die experimentellen LIS - Werte (Tab. 3.9. und 3.10.) für 4-MPY um ca. 15 % (Pyridin- und ortho-Methyl-Protonen) bzw. ca. 50 % (para-Methyl- und meta-Mesitylen-Protonen) höher als für die vergleichbaren Protonen im 3-MPY. Zum zweiten sind die Mesitylenprotonen im p-Mesitylpyridin weiter vom Pyridinstickstoff entfernt als im m-Mesitylpyridin.

Beide Ursachen wirken über Gl. 3.1. in die gleiche

Richtung, d.h. in Richtung größerer Konstanten.

2.) Vergleicht man die Ergebnisse der verschiedenen Modellrechnungen einer Verbindung, so variieren sie beim 4-MPY erheblich stärker als beim 3-MPY.

Vermutlich ist dies auf die exakt ausreichende Anzahl an Meßpunkten zur mathematisch gültigen Lösung zurückzuführen, die das System des 4-MPY empfindlicher gegenüber den Veränderungen macht, wie sie z.B. durch den Wechsel der Modelle hervorgerufen werden.

Konstante als Funktion von r_i und Θ_i, i = ortho-Pyridinproton

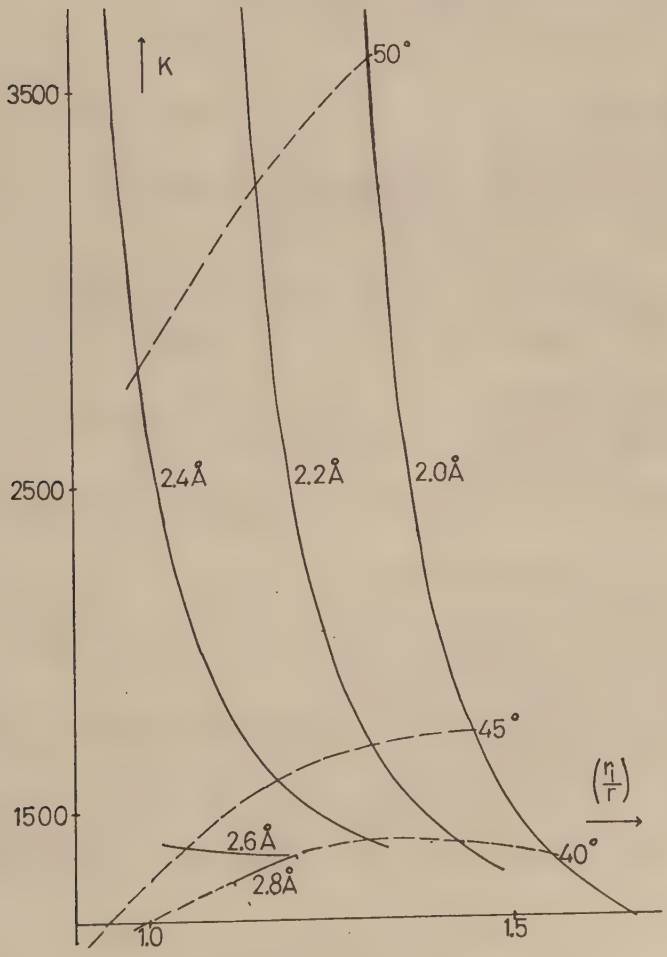
Für kleine r(Eu-N) - Abstände, in der Regel bis r = 2.4 Å, sind der Tabelle 3.21. Konstanten zu entnehmen, die - entgegen dem bisher Gesagten - mit abnehmendem r größer werden, und deren Extremwerte z.T. erheblich vom Mittelwert abweichen. Zur Erläuterung der hier zu beobachtenden Zusammenhänge sei das Modell 5H/5LIS des 4-MPY mit den höchsten Deviationen überhaupt herausgegriffen: für die r(Eu-N) - Abstände von 2.0 bis 2.8 Å in 0.2 Å - Schritten und für ϕ = 0 - 180° in 10° - Schritten sind in Tabelle 3.22. die Konstanten als Funktion von RHO,PHI und den von ihnen sowie r(Eu-N) abhängigen r_i = r(o-H(Py) - Eu) zusammengestellt. Letztgenannter Abstand r_i wurde gewählt, weil einerseits die Variationen von r(Eu-N), RHO und PHI sich dem nächstliegenden ortho-Pyridinproton (o-H(Py)) relativ am stärksten vermitteln, und andererseits dieses Proton wegen seines hohen experimentellen LIS - Wertes in der Regressionsrechnung auf die K - Ermittlung den größten Einfluß von allen Protonen hat. Die Konstanten der Tabelle 3.22. sind in Abbildung 3.17.

Tabelle 3.22. Konstante K als Funktion von den Eu - Polarkoordinaten r(Eu-N) = 2.0 - 2.8 Å, RHO und PHI, dem Verdrillungswinkel ∅ und dem Abstand r_i = r(o-H(Py) - Eu); Winkel in Grad, Abstände in Angström und K in VVK/Mol angegeben

∅	r(Eu-N) = 2.0 Å				r(Eu-N) = 2.2 Å				r(Eu-N) = 2.4 Å				r(Eu-N) = 2.6 Å				r(Eu-N) = 2.8 Å			
	K	RHO	PHI	r_i	K	RHO	PHI	r_i	K	RHO	PHI	r_i	K	RHO	PHI	r_i	K	RHO	PHI	r_i
0	1192	53	69	3.33	1320	48	81	3.27	1398	38	97	3.15	1372	15	180	3.01	1364	10	180	3.32
10	1338	55	81	3.12	1420	50	90	3.10	1435	42	101	3.04	1374	25	122	3.07	1366	15	131	3.32
20	4052	63	105	2.59	8949	62	118	2.39	1528	44	109	2.89	1276	31	114	3.09	1368	22	116	3.33
30	1857	60	95	2.83	2289	57	109	2.66	3606	54	131	2.29	1378	34	114	3.05	1368	27	111	3.33
40	1481	60	87	3.00	1678	56	100	2.87	2004	49	123	2.55	1380	34	118	2.99	1363	29	111	3.30
50	1353	60	82	3.11	1480	56	93	3.02	1648	48	114	2.75	1382	34	121	2.94	1356	30	112	3.28
60	1284	61	78	3.19	1411	57	89	3.11	1508	49	106	2.92	1386	32	129	2.86	1351	29	114	3.26
70	1269	61	77	3.20	1371	58	86	3.17	1461	50	102	3.00	1393	30	138	2.79	1343	28	117	3.23
80	1255	61	76	3.22	1339	59	83	3.24	1424	51	98	3.08	1398	29	145	2.74	1336	27	140	3.21
90	1256	61	76	3.22	1339	59	83	3.24	1403	52	95	3.14	1405	28	154	2.69	1333	26	122	3.20
100	1271	61	77	3.20	1340	59	83	3.24	1392	53	93	3.18	1411	27	166	2.66	1328	25	125	3.18
110	1300	60	79	3.17	1360	58	85	3.20	1393	53	93	3.18	1409	26	176	2.66	1323	23	130	3.17
120	1355	60	82	3.11	1384	57	87	3.15	1405	52	95	3.14	1408	26	175	2.67	1321	22	133	3.16
130	1425	60	85	3.05	1414	57	89	3.11	3130	53	130	2.33	1411	27	165	2.66	1320	21	136	3.16
140	1508	59	89	2.98	1463	56	92	3.05	2428	51	127	2.43	1403	27	158	2.70	1318	20	140	3.15
150	1624	59	91	2.92	1522	55	95	2.99	2111	50	124	2.51	1400	28	151	2.72	1316	19	145	3.15
160	1857	60	95	2.83	1633	55	99	2.90	1835	48	120	2.63	1395	29	144	2.75	1317	18	149	3.15
170	2117	60	98	2.76	1748	55	102	2.83	1704	48	116	2.71	1390	30	138	2.79	1313	16	171	3.14
180	2831	62	102	2.67	1990	56	106	2.73	1607	48	112	2.80	1385	32	131	2.83	1312	16	180	3.13

in "Isometern", d.h. in Kurven mit gleichem r(Eu-N) - Abstand, als Funktion von r_i(o-H(Py)-Eu)/r(Eu-N) dargestellt.

Abbildung 3.17. Konstante K als Funktion von r_i/r(Eu-N), mit i = ortho-Pyridinproton, bei jeweils konstantem r(Eu-N) = 2.0/2.2/2.4/2.6/2.8 Å (durchgezogene Linie) und mit eingezeichneten, konstanten Θ_i = 40/45/50° (durchbrochene Linie), Werte aus Tabelle 3.22./23.



Eine weitere Abbildung soll die innere Molekülrotation und - in grobem Umriß - die Lage des Europiums relativ zum Molekül veranschaulichen.

Abbildung 3.18. Raum und Bewegung von Eu relativ zum Substrat 4-MPY, Modell 5H/5LIS bei Ø - Variation von 0° bis 180°; RHO und PHI ändern sich mit Ø in Richtung der Pfeile; Werte aus Tabelle 3.22.

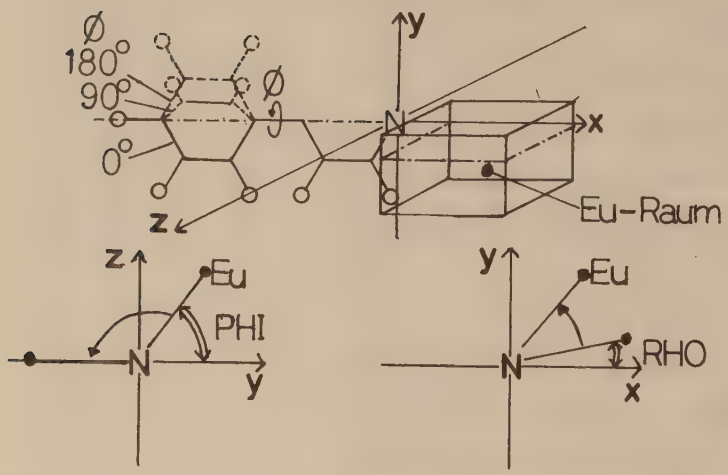


Tabelle 3.22. und die Abbildungen 3.17. und 3.18. lassen folgende Zusammenhänge erkennen:

1.) Es gibt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen r_i - mit i = ortho-Pyridinproton - und der Konstanten.
Wählt man nur die Konstanten mit $r_i \geq 3.1$ Å aus, so ergeben sich Konstanten, die in einer schon realistischen

Größenordnung liegen, wie Tabelle 3.23. zeigt.

2.) Ebenfalls darin aufgeführt sind Mittelwerte der Konstanten, deren zugehöriger r_i/r - Quotient in den Θ_i - Bereichen mit $\Theta_i \geq 50$, 45-50, 40-45 und $\leq 40^\circ$ liegt, die durch die durchbrochen eingezeichneten "Isograden" mit $\Theta_i = 40,45,50^\circ$ in Abbildung 3.17. begrenzt sind.

Tabelle 3.23. Mittelwerte ausgewählter Konstanten [a]; Erläuterungen siehe Text; Abstände in Angström, Winkel in Grad, K in VVK/Mol angegeben.

r (Eu-N)	Konstanten K [b] $r_i \geq 3.1$ Å	$\Theta_i \geq 50^\circ$	Θ_i=45-50°	Θ_i=40-45°	$\Theta_i \leq 40^\circ$
2.0	1287(95)	4052(-)	2166(667)	1510(114)	1287(95)
2.2	1370(50)	8949(-)	1927(362)	1478(155)	1350(34)
2.4	1398(7)	3368(238)	1905(523)	1471(57)	1398(7)
2.6	-	-	1406(6)	1384(14)	-
2.8	1338(26)	-	-	-	1338(26)

a) Θ_i - Werte entsprechen folgenden r_i/r - Quotienten, wobei der Abstand zwischen Eu und dem ortho-Pyridinproton 2.08 Å beträgt; r = r(Eu-N) in Angström, Θ_i in Grad.

Θ_i	r = 2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	
40	1.55	1.42	1.30	1.20	1.09	Diese Werte sind in
45	1.44	1.31	1.18	1.05	0.92	Abbildung 3.17. mit
50	1.31	1.15	0.99	0.77	-	gestrichelter Linie eingezeichnet.

b) Die in Klammern gesetzten Zahlen geben die Extremabweichung vom Mittelwert an.

Die Konstante ist danach für $\Theta_i \geq 40^\circ$, also dort, wo nach Gl. 3.1. und Abb. 3.12. der Vorzeichenwechsel für Δ_i bei 54.7° für Θ_i vorbereitet wird, auch von Θ_i stark abhängig, wie es aus Abb. 3.12. schon - ebenso wie die r_i - Abhängigkeit - qualitativ ersichtlich ist. Hier kann man nun beides über die Entwicklung der Konstanten in Abhängigkeit von RHO, PHI und r(Eu-N) verfolgen:

1.) Bei kleinen r(Eu-N) = 2.0 - 2.4 Å liegt das Verschiebungszentrum bei relativ großem RHO in den der Mesitylgruppe gegenüberliegenden Quadranten der x,z - Ebene. Die Größe des Winkels PHI bestimmt dabei das Vorzeichen der y - Koordinate und damit die relative Lage des Eu zum ortho-Pyridinproton: PHI$<$90 bedeutet +y und damit - wegen des negativen Vorzeichens für die y - Koordinate des o-H-Pyridin - r_i-Werte$>$3.1 Å, während für PHI$>$90 das Umgekehrte gilt. Im letzteren Fall tauchen dann wegen ihrer starken r_i - und Θ_i - Abhängigkeit die z.T. sehr extremen Konstanten auf.

2.) Für den hier als Grenzfall zu bezeichnenden Abstand r(Eu-N) = 2.6 Å streuen die insgesamt zu hohen Konstanten kaum, doch Eu liegt - relativ zum ortho-Pyridinproton - immer im kritischen Bereich von $r_i<$ 3.1 Å und $\Theta_i>40^\circ$. Doch wegen des relativ kleinen RHO und relativ großen r(Eu-N) zeigt es in Abb. 3.17. nur eine sehr geringe r_i - und in Tab. 3.23. eine ebenfalls vernachlässigbare Θ_i - Abhängigkeit.

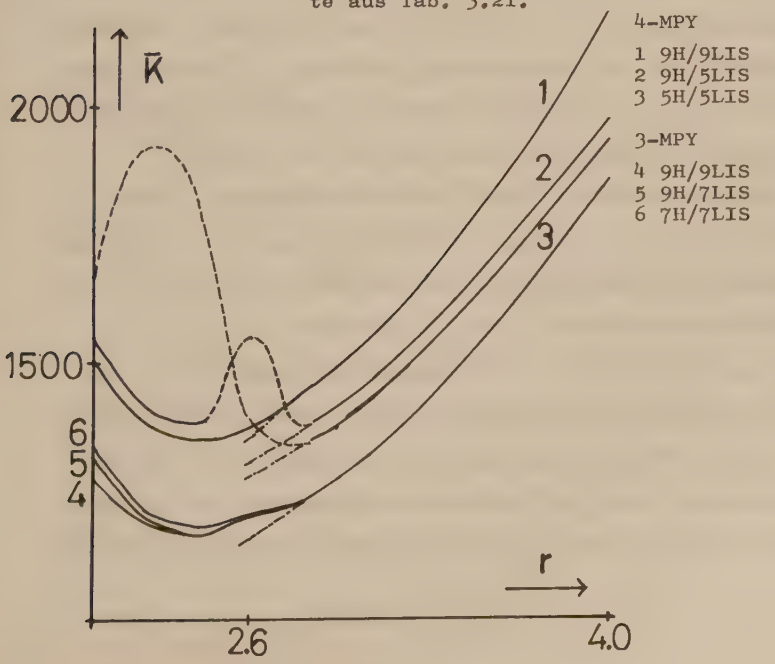
3.) Ab r(Eu-N) = 2.8 Å ist der Eu-N - Abstand groß genug und RHO ausreichend klein, um nur noch Koordinaten außerhalb des Kritischen zu ermöglichen. Die erwartete positive Steigung in der Funktion K = $f(r_i/r)$ ist aus Abb. 3.17. zu belegen.

4.) Die aus allen angeführten Daten ersichtliche starke Zunahme der Konstanten im Bereich mit $r_i<$ 3.1 Å und $\Theta_i>40^\circ$ läßt sich damit erklären, daß Gl. 3.1. für $\Theta_i \longrightarrow 54.7^\circ$ - dem Winkel für Vorzeichenwechsel von Δ_i - den Einfluß

von Θ_i übertreibt. Dabei ist unterstellt, daß die experimentellen LIS - Werte und die Substratstruktur korrekt sind.

5.) Die Konstanten in Tabelle 3.21. sind in allen Fällen höher als der früher angegebene Richtwert von 1141 VVK/Mol, doch läßt sich der Abbildung 3.19. entnehmen, daß bei Extrapolation auf r(Eu-N) = 2.6 Å für 3-MPY z.B. eine Konstante von ungefähr 1160 VVK/Mol erreicht wird. Für 4-MPY ist dies vom Modell abhängig, doch liegen alle extrapolierten Konstanten über dem genannten Wert, und zwar mit bis zu 20 % zu hoch, um an hand von nur zwei Messungen bzw. ihrer rechnerischen Auswertung beurteilen zu können, ob diese Abweichung zulässig ist.

Abbildung 3.19. Konstante als Funktion von r(Eu-N), K in VVK/Mol, Abstand in Angström, Werte aus Tab. 3.21.



Die eingehende Diskussion der Konstanten in Abhängigkeit von den Polarkoordinaten r(Eu-N), RHO und PHI des Europium im Koordinatensystem des Substrates sowie von r_i und Θ_i, mit i = ortho-Pyridinproton, diente dazu, die Konstante als ein brauchbares Maß für die Gültigkeit einer durchgeführten Korrelationsrechnung experimenteller mit nach Gl. 3.1. berechneter LIS - Werte einzuführen.

Mit nur einem Wert ist eine solche Untersuchung naturgemäß nicht möglich, denn es gilt unter variablen Bedingungen ein konsistentes Verhalten zu erkennen. Die hier angeführten Ergebnisse haben keinen Anspruch auf Allgemeingültigkeit, soweit dies die quantitativen Aussagen betrifft, da hierzu weit mehr Messungen herangezogen werden müßten. Eine systematische Untersuchung dieses Problems in größerem Umfang, d.h. mit mindestens 10-20 Pyridinderivaten, hätte den Rahmen dieser Arbeit jedoch gesprengt. Ziel einer solchen Untersuchung wäre es, die Konstante empirisch oder rechnerisch unabhängig von der Einzelmessung zugänglich zu machen. Dies könnte ein Weg sein, diese Methode zur Strukturaufklärung organischer Moleküle in Lösung nutzbar zu machen.

Es sei noch auf ein anderes Problem hingewiesen, dessen Lösung Fortschritte bringen kann: Abbildung 3.10. zeigt die Anordnung der magnetischen Molekülachsen für $Eu(dpm)_3(pyr)_2$ mit den Winkeln α und ε, d.h. den Winkeln zwischen der x - Achse und der Eu - Verbindungslinie in der x,z - bzw. x,y - Ebene. Die Substratmolekülachse weicht dabei nur wenig aus der Eu-N - Achse ab, doch sie fällt nicht mit der magnetischen Achse des Eu-Komplexes zusammen. In der Rechnung geht man jedoch von der umgekehrten Voraussetzung aus:

die magnetische Achse wird mit der Eu-N - Verbindungslinie identifiziert und der Ort des Eu - relativ zum Substrat - wird so optimiert, daß die Eu-N - Achse um die Winkel RHO und PHI von der Substratmolekülachse abweicht, und dies in der Regel - wie der Tabelle 3.22. entnommen werden kann - in beträchtlichem Ausmaß. Statt die Lage des Eu bzw. Ln mit dem kleinsten Agreementfaktor zu suchen, ist es denkbar, die Orientierung der magnetischen Molekülachsen relativ zu den Molekülkoordinaten des Substrates zu bestimmen [101], wobei eine dem Chemiker eher zusagende Adduktstruktur mit dem Ln in der Molekülachse des Pyridins - bei symmetrisch substituierten Pyridinderivaten - vorgegeben ist.

3.4.3.2. Ergebnisse der Berechnungen zur Strukturanalyse 3- und 4-Mesitylpyridin mittels ^1H - NMR - LIS - Messungen

Es werden die einzelnen Modelle für 3- und 4-MPY im Folgenden mit zunehmender Komplexität der Ergebnisse in der Reihe 9H/9LIS, 9H/5(7)LIS und 5(7)H/5(7)LIS wiedergegeben.

1.) 9H/9LIS

Zunächst wurde dieses Modell mit den fiktiven neun experimentellen LIS - Werten unter restriktiven Bedingungen berechnet: 4-MPY mit RHO = PHI = 0^o sowie 3-MPY mit RHO = 5^o und PHI = 180^o, also für 4-MPY mit Eu in der C_2 - Molekülachse und für 3-MPY in der Pyridinringebene mit 5^o Deviation in der dem Substituenten abgewandten Richtung. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.20. für 3-MPY und 3.21. für 4-MPY dargestellt und in Tabelle 3.24. für minimale Agreementfaktoren R wiedergegeben.

Tabelle 3.24. Daten zu R-Faktor-Minima, 9H/9LIS, Angaben wie in Tab. 3.22., RHO und PHI vorgegeben

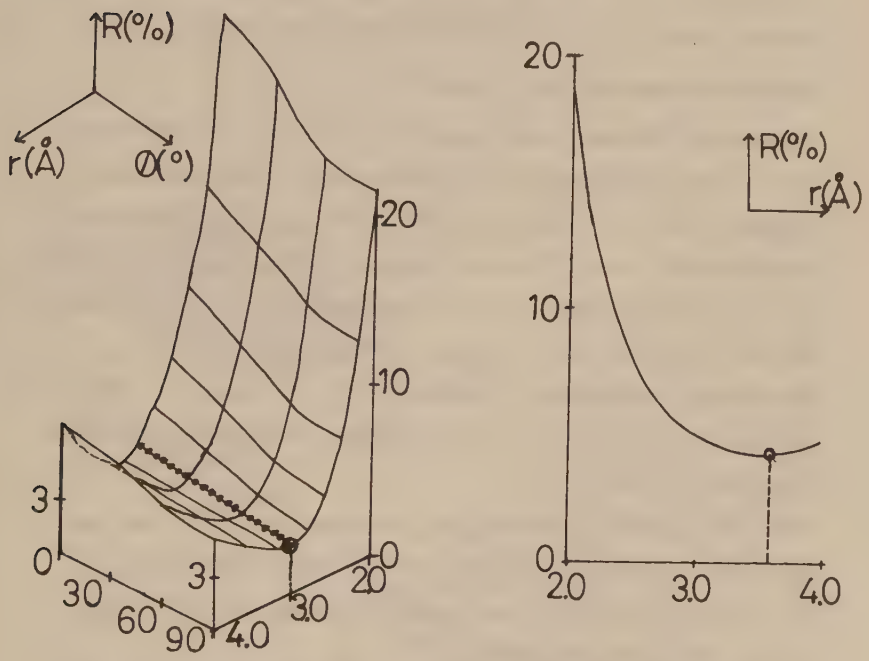
Substrat	R(%)	r(Eu-N)	RHO	PHI	Konstante	ϕ	Abb.
3-MPY	2.83	3.0	5	180	1294	90	3.20.
4-MPY	4.35	3.6	0	0	1867	0-90	3.21.

4-MPY zeigt dabei ein verdrillungswinkelunabhängiges Minimum mit einem relativ großen Eu-N - Abstand von 3.6 Å, während 3-MPY ein nichtssagendes Minimum bei $\phi = 90^o$ aufweist.

Für variable Winkelparameter des Eu ergibt sich - vor allem für 3-MPY - ein schon komplexeres Bild in Tabelle 3.25. so-

Abbildung 3.20. (links), Dreidimensionale Darstellung der Funktion R = f(r,ø) mit R = Agreementfaktor, r = r(Eu-N) = 2.0 - 4.0 Å, ø = 0 - 90 (30)°, dem Verdrillungswinkel, für 3-MPY, 9H/9LIS, mit RHO = 5° und PHI = 180°

Abbildung 3.21. (rechts), Darstellung der Funktion R = f(r), ø-unabhängig, 4-MPY, mit RHO = PHI = 0°, übrige Bedingungen wie 3.20.



wie in Abbildung 3.22. und 3.23. Doch auch hier sind die Verdrillungswinkel der errechneten R - Minima ohne Aussagekraft - weil zu klein oder zu groß -, doch die Konstanten sind im Vergleich mit denen der Tabelle 3.21. korrekt und

Tabelle 3.25. Daten zu R-Faktor-Minima, 9H/9LIS, Angaben wie in Tab. 3.22., RHO und PHI variabel

Substrat	R(%)	r(Eu-N)	RHO	PHI	Konstante	∅	Abb.
3-MPY	2.70	2.6	35	118	1201	0	3.22.
	2.58	2.7	30	113	1203	10	
	2.95	2.8	23	110	1225	20	
	2.91	2.9	6	180	1256	90	
4-MPY	4.35	3.6	18	90	1863	0	3.23.

und damit eine den Randbedingungen gemäße Anordnung des Europiums relativ zu den Substraten gewährleistet.

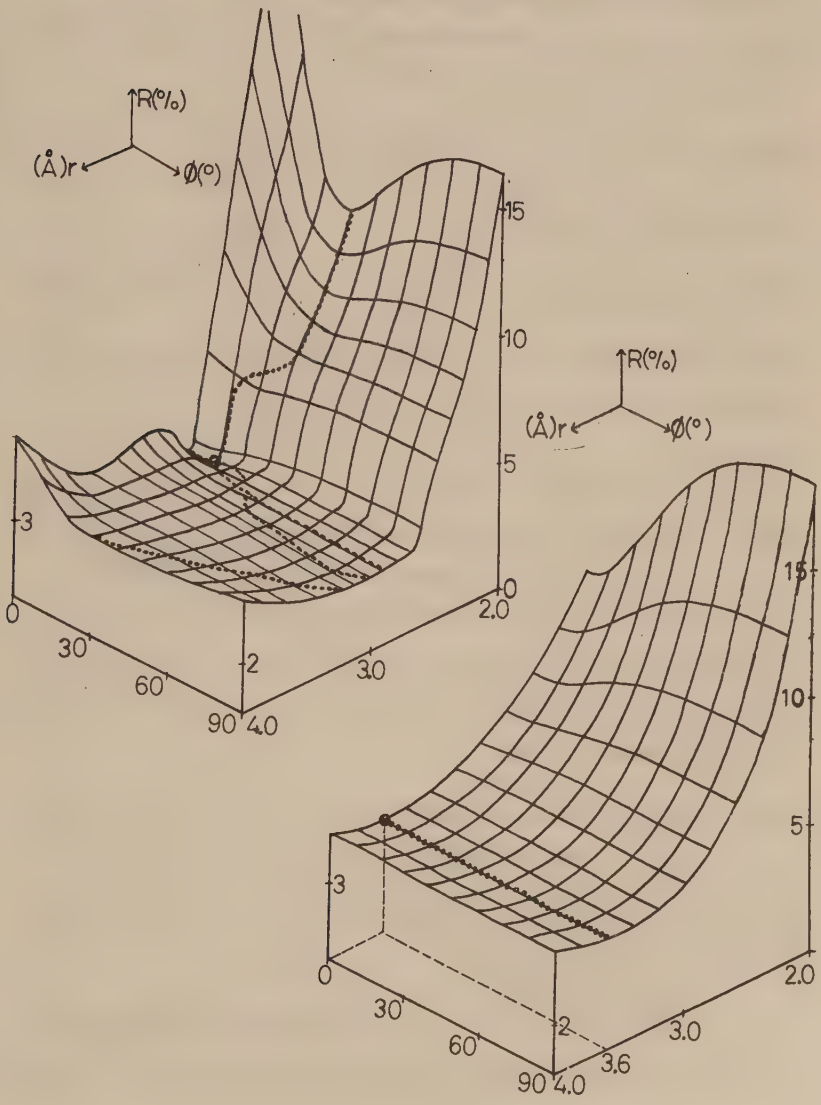
Zu den Abbildungen 3.22. -3.29.

In den bezeichneten Abbildungen sind die Agreementfaktoren R in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel ∅ und dem Eu-N - Abstand r(Eu-N) = r dreidimensional dargestellt. Für den Bereich bis r = 3.2 Å wurden Schrittweiten von 0.1 Å, darüber von 0.2 Å gewählt, um den Kurvenverlauf bei sich rasch ändernden Werten für R richtig wiedergeben zu können.
Der Verdrillungswinkel ∅ wurde von 0 - 90° bzw. 0 - 180° in Schritten von 10° mit ausreichender Genauigkeit der Darstellung variiert.
Dabei ist auf der Ordinate der Agreementfaktor R, auf der nach links gehenden Abszisse der Abstand r(Eu-N) und auf der nach rechts unten sich neigenden Abszisse der Verdrillungswinkel ∅ aufgetragen.
Die als Kette eingezeichneten Linien beschreiben den Verlauf der R-Faktor-Minima in r - und ∅ - Abhängigkeit.
Die r,∅ - Kombination mit dem kleinsten Agreementfaktor R ist mit einem Kreis um den entsprechenden Kurvenschnittpunkt gekennzeichnet.

Abbildung 3.22. (oben), 3-MPY, 9H/9LIS

Abbildung 3.23. (unten), 4-MPY, 9H/9LIS

R = f(r,ø), siehe Text



2.) 9H/5(7)LIS

Dieses Modell mit der jeweils reellen Anzahl von Protonen und Meßpunkten zeigt für 3-MPY und 4-MPY ein wiederum komplexeres Bild, wie es der Tabelle 3.27. und den Abbildungen 3.24. und 3.25. zu entnehmen ist.

Tabelle 3.27. Daten zu R-Faktor-Minima, 9H/5(7)LIS, Angaben wie in Tab. 3.22., RHO und PHI variabel

Substrat	R(%)	r(Eu-N)	RHO	PHI	Konstante	ϕ	Abb.
3-MPY	1.26	2.7	36	109	1204	30-35	3.24.
4-MPY	2.16	4.0	22	0	1959	90	3.25.

Während für 4-MPY hier kein richtiges Minimum, sondern nur ein Minimalwert bei dem größten berechneten Abstand vorzufinden ist, so weist die Rechnung für 3-MPY ein schon fast realistisches Minimum zwischen 30 und 35° für ϕ auf. Aus Abb. 3.24. geht allerdings eindeutig hervor, daß nur ein sehr schwaches und nicht signifikantes Minimum vorliegt: in Tabelle 3.28. sind die R-Faktoren und die aus ihrem Verhältnis ermittelten Wahrscheinlichkeiten (in %) angegeben, mit denen die zugehörigen Verdrillungswinkel als falsch verworfen werden können.

Tabelle 3.28. R-Faktorverhältnis-Test für den Verdrillungswinkel ϕ = 35° von 3-MPY, 9H/7LIS, 56,94)

ϕ	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
R	2.0	1.8	1.6	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4	1.4	1.5	1.7
%	75	75	50	50	-	-	-	-	-	-	-	50	50	75

ϕ	70	75	80	85	90
R	1.8	1.9	2.1	2.2	2.3
%	75	75	75	90	90

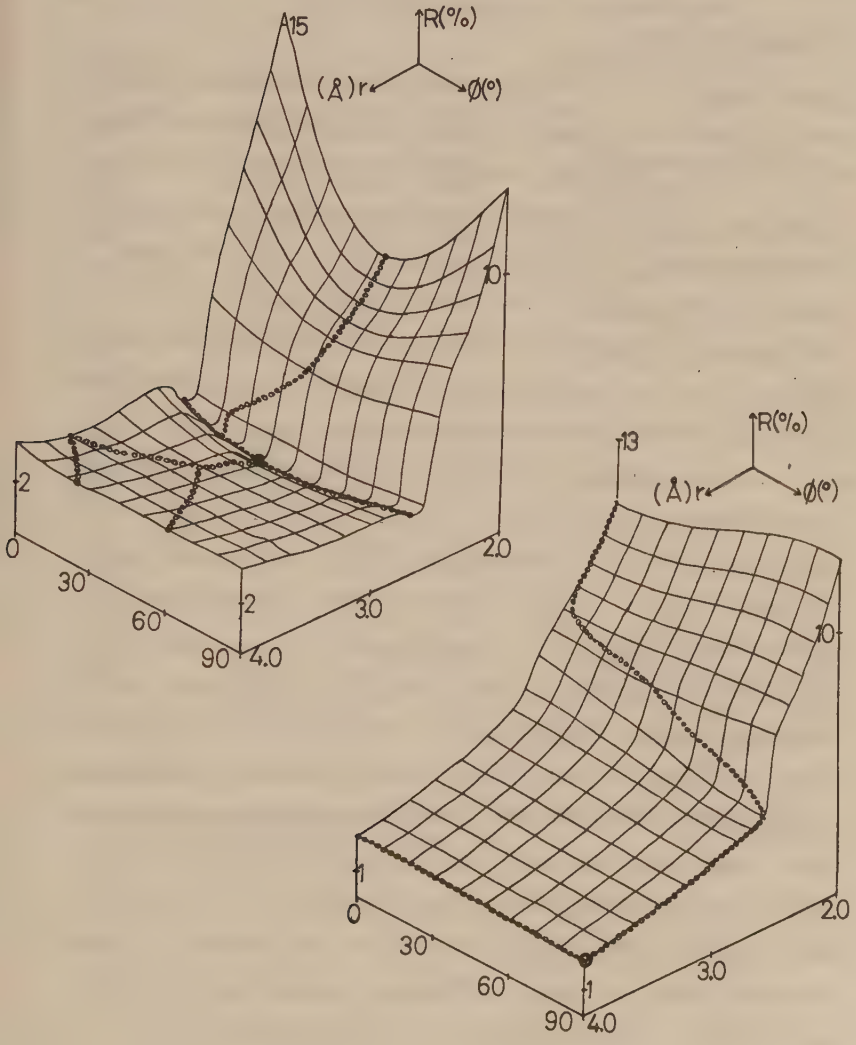
ϕ in Grad (°)
R in %
% Unwahrscheinlichkeitsgrad des betrachteten Winkels

Nach diesem R-Faktor-Verhältnis-Test kann man für ϕ = 10-60°

Abbildung 3.24. (oben), 3-MPY, 9H/7LIS

Abbildung 3.25. (unten), 4-MPY, 9H/5LIS

R = f(r,ø), siehe Text



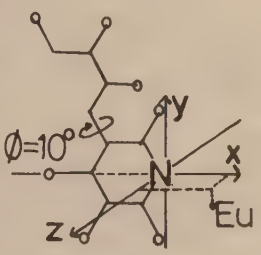
keine Aussage machen, d.h. jeder Winkel in diesem Intervall ist möglich, während mit 90 % Wahrscheinlichkeit $\phi \geq 85^{\circ}$ und alle übrigen Verdrillungswinkel mit 75 % Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden können, d.h. falsch sind.

3.) 5(7)H/5(7)LIS

Diese Modelle mit der Voraussetzung: nur ein geometrischer Ort - entsprechend einem Proton - pro gemessenem LIS - Wert bietet für die Suche nach einem R-Faktor-Minimum, der damit verbundenen Lage des Europium und der entsprechenden Konstante die relativ größte Varianz. Anschaulich wird dies durch Abbildung 3.26. - 3.29., vergleicht man sie mit den Abbildungen für die anderen Modelle. Die Abbildungen 3.26. und 3.27. stellen den R-Faktor als Funktion von r(Eu-N) und ϕ über den Verdrillungswinkelbereich von $\phi = 0 - 180^{\circ}$ in 10° - Schritten dar, während die Abbildungen 3.28./29. durch Überlagerung der beiden Teile von Abb. 3.26. und 3.27. zustande kommen: die R-Faktoren für $\phi = 0 - 90^{\circ}$ werden dabei mit denen für $\phi = 180 - 90^{\circ}$ gemittelt und als Funktion von r(Eu-N) und $\phi = {}^{0}_{180}) - 90^{\circ}$ wiedergegeben. Die in den vorangehend beschriebenen Modellen berechnete Rotation der Mesitylgruppe um die Ringverknüpfung wird hier in Abb. 3.26./27. in Teilbewegungen halbiert und in Abb. 3.28./29. wieder zusammengesetzt. Während für 4-MPY, 5H/5LIS dabei ein strukturell neues Bild entsteht - in erster Linie wegen der zusätzlichen "Halbierung" des Pyridinringes, die im 3-MPY wegen der vier verschiedenen Pyridinprotonen entfällt -, läßt sich dasjenige von 3-MPY, 7H/7LIS in seinem Muster mit dem des 9H/9LIS - Modells in Abb. 3.22. vergleichen.

Tabelle 3.29. Daten zu R-Faktor-Minima, 3-MPY, 7H/7LIS,
Angaben wie in Tab. 3.22., siehe Abb. 3.26.

R(%)	r(Eu-N)	r_i a)	RHO	PHI	Konstante	∅	Bemerkungen
4.89	2.4	5.53	47	87	1175	40	zu Abb. 3.26.
4.25		7.35	49	85	1178	130	
4.62	2.5	5.30	41	101	1183	20	∅ = 0 - 180(10)°
4.48		7.60	44	94	1178	140	
1.77	2.6	5.23	35	118	1200	0	Rotation der Mesi-
2.56		7.84	37	115	1200	160	tylgruppe
1.24	2.7	5.31	35	109	1203	10	Drehung der Mesityl-
1.98		7.93	37	107	1204	150	
1.87	2.8	5.46	31	104	1224	20	gruppe mit ∅ in -z -
2.21		7.99	37	102	1226	140	
2.08	2.9	5.48	29	102	1255	20	Richtung, mit Eu-Po-
2.41		8.09	36	100	1255	140	
2.24	3.0	5.51	27	101	1291	20	sition wie folgt:
2.56		8.18	36	98	1291	140	PHI > 0: +z - Achse
2.37	3.1	5.52	21	102	1333	20	PHI < 0: -z - Achse
2.69		8.20	36	97	1330	130	
2.43	3.2	5.40	24	100	1377	10	Abbildung dazu
2.80		8.00	35	97	1374	130	
2.61	3.4	5.81	5	-134	1483	40	
3.00		8.46	40	95	1472	130	
2.75	3.6	5.76	13	-104	1600	40	
3.18		8.71	40	95	1586	140	
2.92	3.8	5.70	21	-98	1728	40	
3.36		8.82	46	94	1708	140	
3.15	4.0	5.89	26	-97	1868	50	
3.63		8.98	47	94	1847	150	



Minimum: ∅ = 10°, r(Eu-N) = 2.7 Å

a) r_i = Abstand zwischen Europium und dem gemittelten Ort der ortho-Methylprotonen i

Abbildung 3.26. 3-MPY, 7H/7LIS, R = f(r,ø) mit
ø = 0 - 180° und
r = 2.0 - 4.0 Å

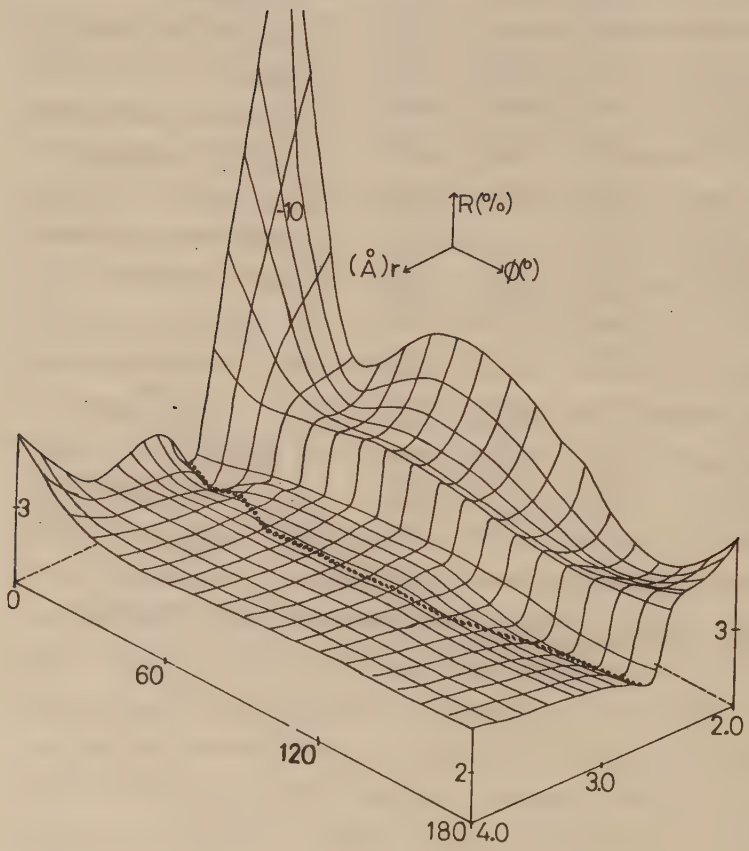
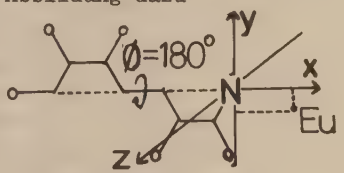


Tabelle 3.30. Daten zu R-Faktor-Minima, 4-MPY, 5H/5LIS, Angaben wie in Tab. 3.22., siehe Abb. 3.27. und 3.29.

R(%)	r(Eu-N)	RHO	PHI	Konstante	ø	Bemerkungen
0.83	2.4	54	131	3606	30	zu Abb. 3.27.
1.33		53	130	3130	130	
0.88	2.5	43	144	2055	50	ø = 0 - 180(10)°
0.30		46-147		2515	110	
0.88	2.6	26	176	1409	110	Rotation der Mesityl-
		26-175			120	gruppe
0.99	2.7	20	173	1314	170	
		16	180	1313	180	Drehung der Mesitylgrup-
1.32	2.8	20	140	1318	140	pe mit ø in -z - Rich-
1.51	2.9	23	123	1348	120	
		22	125	1347	130	tung, wobei die Lage des
1.61	3.0	22	120	1383	120	Eu wie folgt ist:
1.66	3.1	24	114	1427	110	
		22	117	1424	120	PHI > 0: +z - Achse
1.68	3.2	23	113	1475	110	PHI < 0: -z - Achse
		22	115	1470	120	
1.66	3.4	22	113	1571	110	Abbildung dazu
1.60	3.6	22	113	1680	110	
		20	116	1677	120	
1.53	3.8	19	119	1792	120	
1.47	4.0	18	123	1917	120	
		17	126	1912	130	
1.44	2.4	54	131	3606	30	zu Abb. 3.29.
		50-124		2111	150	
0.97	2.5	43	144	2055	50	ø = $_{180}^{0}$) - 90(10)°
		42-140		1868	130	
1.02	2.6	28	154	1405	90	ab 2.6 Å:
						ø(Minimum) = 90°
1.38	2.7	26	132	1328	90	2.7 Å: reales Minimum
1.77	3.2	25	111	1576	90	3.2 Å: Zwischenmaximum
1.55	4.0	20	119	1920	90	



Minimum: ø = 170 - 180°, r(Eu-N) = 2.7 Å, wobei die Minima für kleinere Abstände aus den in Kapitel 3.4.3.1. dargestellten Gründen nicht akzeptiert wurden.

Abbildung 3.27. 4-MPY, 5H/5LIS, R = f(r,ø) mit
ø = 0 - 180° und
r = 2.0 - 4.0 Å

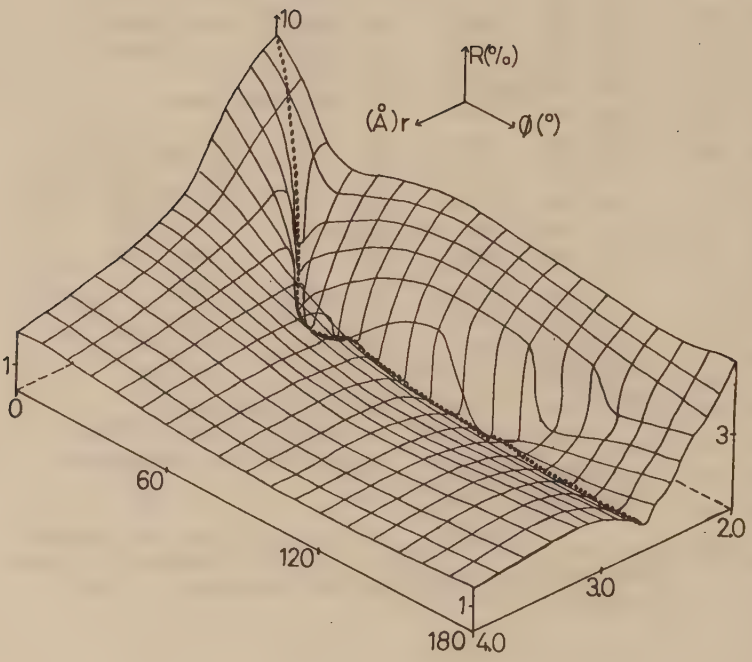


Tabelle 3.31. Daten zu R-Faktor-Minima, 3-MPY, 7H/7LIS,

Angaben wie in Tab. 3.22., siehe Abb. 3.28.

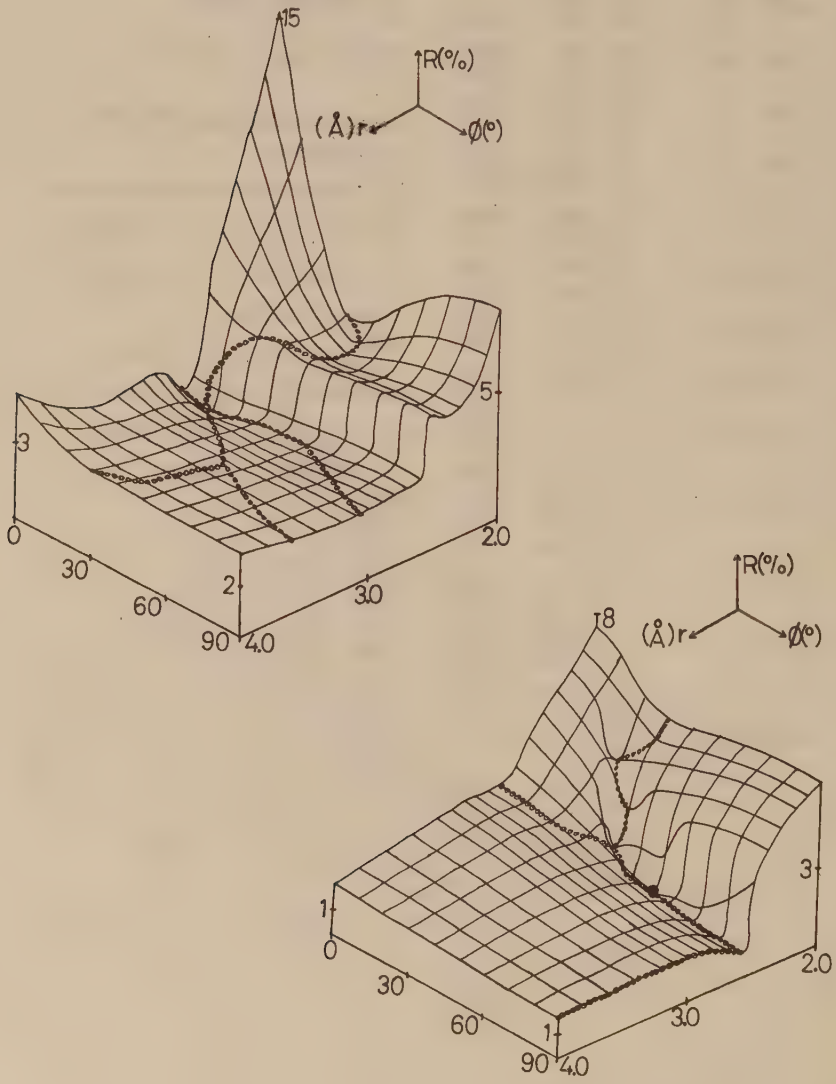
R(%)	r(Eu-N)	RHO	PHI	Konstante	ϕ	Bemerkungen
4.58	2.4	47	87	1175	40	zu Abb. 3.28.
		48	85	1177	140	
4.61	2.5	41	101	1183	20	$\phi = {}^{0}_{180}) - 90(10)^{\circ}$
		42	96	1179	160	
2.25	2.6	35	118	1200	0	Rotation der Mesityl-
		35	118	1201	180	gruppe
1.73	2.7	35	109	1203	10	Drehung der Mesitylgrup-
		35	109	1204	170	
2.11	2.8	31	104	1224	20	pe mit ϕ in -z - Rich-
		35	103	1226	160	tung, mit Eu-Position
2.32	2.9	29	102	1255	20	wie folgt:
		34	100	1257	160	
2.50	3.0	16	108	1292	30	PHI > 0: +z - Achse
		33	99	1292	150	PHI < 0: -z - Achse
2.58	3.1	8	124	1334π	40	
		36	97	1331	140	Abbildung dazu siehe
2.66	3.2	5	143	1380	40/50	Tabelle 3.29.
		35	97	1375	140	
		4	97	1374	130	
2.81	3.4	5	-134	1483	40/50	
		40	95	1470	130	
		36	96	1472	140	
2.97	3.6	13	-104	1600	40	
		40	95	1586	140	
3.14	3.8	21	-98	1728	40	
		46	94	1708	140	
3.32	4.0	21	98	1873	90	

Minimum: $\phi = 10^{\circ}$, r(Eu-N) = 2.7 Å

Abbildung 3.28. (oben), 3-MPY, 7H/7LIS

Abbildung 3.29. (unten), 4-MPY, 5H/5LIS

$R = f(r,\phi)$, $\phi = {}^{0}_{180}) - 90°$, siehe Text



In den Tabellen 3.29., 3.30. und 3.31. sind die für diese Modelle berechneten Daten zu den R-Faktorminima für r(Eu-N) größer als 2.4 Å zusammengestellt.

Nimmt man - wie dargelegt - die Konstanten als Maß für die Vertrauenswürdigkeit der Berechnungsergebnisse, so sind für 4-MPY alle Werte mit r(Eu-N) kleiner 2.7 Å wegen zu hoher Konstanten unbrauchbar. Damit wird das zusammengesetzte Modell 5H/5LIS in Abb. 3.29. mit R-Faktor-Minimum 1.02 bei r(Eu-N) = 2.6 Å nicht nur wegen des Verdrillungswinkels $\phi = 90^{\circ}$ uninteressant.

Allen übrigen Modellen läßt sich aus den Tabellen 3.29.-31. ein identischer Wert für den Eu-N - Abstand zuordnen, der mit 2.7 Å durchaus realistisch ist. Die zugehörigen Verdrillungswinkel mit 170-180° für 4-MPY und 10° für beide Modelle des 3-MPY sind jedoch undiskutabel.

3.4.3.3. Diskussion der Ergebnisse aus den Berechnungen

Die in den Rechnungen ermittelten Agreementfaktoren R, die den jeweiligen Voraussetzungen entsprechend die optimale Anpassung der berechneten an die experimentellen LIS - Werte ausdrücken, ergaben für die einzelnen Verbindungen und verschiedenen Modelle zusammengefaßt folgende Resultate:

1.) Der optimale Abstand zwischen Europium als Verschiebungszentrum und dem Stickstoff des Pyridins als Koordinationszentrum beträgt für 3-MPY in allen Modellen 2.7 Å, mit Ausnahme der mit fixierten Polarwinkeln RHO = 5° und PHI = 180° erhaltenen 3.0 Å für 9H/9LIS. Ist dieser Wert r(Eu-N) = 2.7 Å für das Modell 5H/5LIS bei ϕ = 0 - 180° noch identisch, so weichen die übrigen für 4-MPY errechneten Abstände doch mit 3.6 Å für das Modell 9H/9LIS sowie 4.0 Å für 9H/5LIS davon erheblich ab.

2.) Für diese - jeweils minimalen R-Faktoren zukommenden - Abständen wurden Verdrillungswinkel berechnet, die entweder beliebig, mit Werten bis zu 20° zu klein oder mit 90° uninteressant bezüglich der hier gestellten Fragestellung sind. Nur für 3-MPY und dessen Modell 9H/7LIS wurde ein Verdrillungswinkel von ϕ = 30 - 35° erhalten, der durch die sterische Wechselwirkung bei der Annäherung an das Zentralion mit den voluminösen Chelatliganden möglicherweise so beträchtlich verkleinert werden kann. Dieser Winkel ist jedoch - wie dargelegt - gegenüber ϕ = 10 - 60° nicht sonderlich signifikant abzu-

grenzen. Die angeführte sterische Beeinflussung des Verdrillungswinkels durch die Komplexliganden des Verschiebungsreagenzes können - und das mit größerer Wahrscheinlichkeit - ebensogut eine Vergrößerung von ϕ auf 90° bewirken. Die Wahrscheinlichkeit, mit der die Winkel $\phi = 60,30$ und 0° gegenüber denen mit R-Minimum bei $\phi = 90^{\circ}$ ausgeschlossen werden können, zeigt Tabelle 3.32.

Tabelle 3.32. R-Faktor-Verhältnistest, R-Minima mit $\phi = 90^{\circ}$ gegenüber $\phi = 60,30$ und 0°; r(Eu-N) = Abstand jeweils konstant; Angaben in Prozent

Substrat	Modell	r(Eu-N) (Å)	R - Faktor (%) 90	60	30	0	Verhältnistest[a] 60	30	0
3-MPY[b]	9H/9LIS	3.0	2.83	2.99	3.58	4.11	50	50	< 75
4-MPY[c]	9H/5LIS	4.0	2.16	2.20	2.30	2.37	50	50	50
	5H/5LIS	2.7	1.38	1.59	2.25	2.86	50	< 75	< 75

a) Wert in Prozent gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der der entsprechende Verdrillungswinkel gegenüber dem von 90° auszuschliessen ist.
b) 9H/9LIS - Modell mit vorgegebenen Polarwinkeln RHO = 5° und PHI = 180°,
c) das hier angeführte ist das zusammengesetzte 5H/5LIS - Modell.

Hier ist selbst $\phi = 0^{\circ}$ mit weniger als 75 % Wahrscheinlichkeit in allen aufgeführten Fällen auszuschliessen, so daß der Verdrillungswinkel $\phi = 90^{\circ}$ eine Aussage ohne jede statistische Signifikanz ist.

3.) Die Lage des Europium ist neben dem Abstand durch die Raumwinkel RHO - Neigung von r(Eu-N) - Vektor zur x - Achse - und PHI - dem Winkel zwischen der y - Achse und dem in die y,z - Ebene projizierten r(Eu-N) - Vektor - in Polarkoordinaten beschrieben (Abb. 3.14.). In den

Fällen mit variablen Polarwinkeln ergibt sich folgendes Bild: für 4-MPY wird im 9H/9LIS - Modell Europium wegen der Symmetrie bei $\phi = 0^{\circ}$ mit RHO = 18° und PHI = 90° in die Symmetrieebene des Moleküls gezwungen. Für Verdrillungswinkel ϕ größer 30° mit einem praktisch gleichen R - Faktor von 4.38 liegt Eu dann in der x - Achse, ebenso wie im R - Faktorminimum des 9H/5LIS - Modells mit $\phi = 90^{\circ}$, und zwar jedes Mal aus dem oben genannten Grund: die Drehung der Mesitylgruppe - einmal schon mit 30°, dann erst mit 90° Verdrillung - zeigt zusätzlich zur Symmetrie des Pyridins in der x,y - Ebene eine mit ϕ zunehmend wirksame Symmetrie in der x,z - Ebene. Hier zeigt sich in einfacher Weise der Einfluß der ϕ - Variation auf die Eu - Koordinaten, der jedoch zu einer deutlichen Wirkung auf den Agreementfaktor R zur signifikanten Bestimmung eines Verdrillungswinkels in keinem aller berechneten Fälle gereicht hat. Wird nun diese symmetrieabhängige Fixierung der Eu - Position im 5H/5LIS - Modell aufgehoben, so läßt sich der Einfluß des Verdrillungswinkels in Abhängigkeit vom R - Faktor auf die Eu - Koordinaten verfolgen: läßt man die wegen zu hoher Konstanten und zu kleinen Eu-N - Abständen Daten für r kleiner 2.6 Å unberücksichtigt, so liegt im realen R - Faktorminimum (r = 2.7 Å) Europium für $\phi = 170^{\circ}$ mit PHI = 173° und für $\phi = 180^{\circ}$ mit PHI = 180° nahe bzw. in der Molekülebene in dem der Mesitylgruppe gegenüberliegenden Oktanten. Dasselbe Bild bietet sich für alle anderen in Tab. 3.29. aufgeführten Abstände mit r größer

2.7 Å: relativ zur Ebene des Mesitylgruppenrestes dreht sich der r(Eu-N) - Vektor im Winkel von ungefähr 180° und einer Neigung zur x - Achse von ca. 20° im gegenüberliegenden Oktanten mit.

Für 3-MPY entfallen diese Symmetriebedingungen für die ortho-Pyridinprotonen, da wegen der sterischen Hinderung durch die Mesitylgruppe für das dem Substituenten abgewandte ortho-Pyridinproton ein ca. 8 % höherer LIS - Wert gefunden wurde. Daraus ist zu schließen, daß die Lage des Europium in Richtung der unsubstituierten Seite des Pyridins versetzt ist. Für die Mesitylprotonen bleibt jedoch die Symmetrie erhalten, doch wird der Einfluß der ∅ - Variation geringer sein, da von sieben verschiedenen LIS - Werten nur zwei verdrillungswinkelabhängig sind. Gegenüber einem Verhältnis von 2:5 im Fall des 4-MPY ist für 3-MPY mit 2:7 - dem Verhältnis von ∅ - abhängigen Meßwerten zur Gesamtzahl der LIS - Werte im Substrat - ein von den Pyridinprotonen stärker dominiertes System zu erwarten.

So kann es nicht überraschen, daß in allen Modellen mit variablen Winkelparametern für die Eu - Position die R - Faktorminima mit r = 2.7 Å sehr ähnliche Eu - Koordinaten aufweisen: RHO = 30 - 37° und PHI = 107 - 113°. Im Fall des 7H/7LIS - Modells - für die anderen Modelle ist dies wegen der Symmetrie der Mesitylgruppe unerheblich - liegt auch hier Eu im dem rotierenden Substituenten gegenüberliegenden Oktanten. Da die Drehachse der Mesitylgruppe in einem Winkel von 60° zur x - Achse und damit zum Koordinatensystem des Europium steht, ist ihre relative Bewegung zueinander nicht so einfach zu überschauen wie im 4-MPY.

Für den Abstandsbereich r = 2.7 - 3.2 Å liegt Eu bezüglich der z - Achse dem Substituenten gegenüber, für größere Abstände ist das Vorzeichen der z - Koordinate dagegen vom Verdrillungswinkel abhängig: für ∅ kleiner 90° auf der gleichen Seite (-z) und für ∅ größer 90° auf der entgegengesetzten Seite (+z), wie aus den Tabellen 3.30. und 3.31. zu entnehmen ist. Dabei liegen für den mittleren Abstandsbereich r = 2.7 - 3.2 Å die Werte mit RHO = 97 - 109° recht eng beieinander - für ∅ kleiner 90° jeweils größer als für ∅ größer 90° - während sie bei größerem Abstand auch im Betrag stärker differieren.

Die in Tabelle 3.30. ebenfalls angegebenen Abstände r_i zwischen Europium und dem gemittelten Ort der ortho-Methylgruppenprotonen des Mesityl - Substituenten zeigen deutlich, wie sich die ∅ - Variation auf die Lage des Eu auswirkt: für ∅ kleiner 90° ist r_i = 5.23 - 5.89 Å trotz Änderung des Abstandes r(Eu-N) von 2.4 auf 4.0 Å relativ stabil, während für ∅ größer 90° r_i eindeutig - bei einer Differenz von + 5 Å gegenüber r(Eu-N) - diesem proportional zunimmt. Daraus ist zu schließen, daß bei kleinem r_i - hier ca. 5.5 Å - der Einfluß der ortho-Methylprotonen in der Rechnung denjenigen der Eu-N - Abstandsvergrößerung überkompensiert, während bei $r_i \sim 8$ Å es sich umgekehrt verhält. Vernachlässigt man den Einfluß des Winkels Θ_i in Gl. 3.1., so läßt sich aus diesen Daten darüberhinaus der praktisch vernachlässigbare Einfluß der ortho-Methylprotonen auf die Ermittlung der Konstanten belegen, der im vorhergehenden Kapitel im wesentlichen den am stärksten induzierten bzw. räumlich nächstliegenden ortho-Pyridinprotonen daher zu recht zugeordnet wurde.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Versuch, mit Hilfe der Korrelation von gemessenen mit nach Gl. 3.1. berechneten LIS - Werten den Verdrillungswinkel der Ringebenen in den genannten Mesitylpyridinen zu bestimmen, gescheitert ist.

Eigener Einschätzung zufolge sind zwar die experimentellen Ergebnisse vertrauenswürdig, doch die zur Korrelation verwandte Gl. 3.1. ist für diese Problemstellung zu unscharf: sie erfaßt die durch die Verdrillungswinkelvariation hervorgerufenen Änderungen nicht in signifikantem Ausmaß.

Bei Anwendung einer der Gleichung 3.5. entsprechenden Gleichung wären zwei unabhängige Konstanten in der Rechnung zu ermitteln, deren jeweilige Kombination allerdings beliebig und deshalb unbestimmbar wären, so daß auch diese Möglichkeit - vorausgesetzt, daß die magnetischen Suszeptibilitäten in Gl. 3.5. nicht gemessen wurden - nicht zu verwirklichen ist.

3.5. Kurzer, kritischer Überblick über Entwicklung und Stand der Strukturanalyse mittels ^1H - NMR - LIS - Messungen an hand ausgewählter Veröffentlichungen

Eine gedrängte Würdigung der wichtigen veröffentlichten Arbeiten über lanthaniden-induzierte NMR - Messungen an Pyridinverbindungen sei in Anlehnung an die Entwicklungen auf diesem Arbeitsgebiet zum Abschluß dieser Arbeit dargestellt.

Die Einführung von Lanthanidchelatkomplexen mit voluminösen Diketonatliganden [57,59,60] ermöglichte es, NMR - LIS - Messungen in organischen Lösungsmitteln bei relativ geringer Signalverbreiterung gut auswertbar durchzuführen. LIS - Wertbestimmungen entsprechender La- und Lu-Komplexe mit dpm als Liganden und Pyridinderivate als Substrate erlaubten den diamagnetischen LIS - Anteil für ^1H - NMR - LIS - Experimente zu vernachlässigen [61,62]. Es besteht weitgehend Einigkeit in der Vernachlässigbarkeit des Kontaktanteils für ^1H - NMR - LIS - Messungen sowie darüber, daß dies für andere Kerne nicht gilt [66,102]. Bei der Frage, ob die für dipolare Wechselwirkung zwischen Lanthanid und Substrat gültige, vollständige Gl. 3.5. oder die vereinfachte, axiale Adduktsymmetrie voraussetzende Gl. 3.1. zu Berechnungen der geometrieabhängigen LIS - Werte herangezogen werden muß bzw. kann, gehen die Ansichten auseinander. Einerseits wurde gezeigt, daß bei Kenntnis der Struktur und Suszeptibilitäten der Addukte mit der vollständigen Gleichung gerechnet werden muß [64,69,77,91]; andererseits wurde auf der Basis eines statistischen Modells eine effektive axialsymmetrische Adduktstruktur postuliert [70];

für die dann Gl. 3.1. gültig ist. Außer in den zitierten Arbeiten von R.E. Cramer et.al. wird in allen anderen Untersuchungen Gl. 3.1. verwendet, und zwar im wesentlichen wegen des Fehlens der für Gl. 3.5. benötigten experimentellen Daten. Dabei wird in der Regel der Fehler gemacht, das Lanthanid in der Molekülachse oder -ebene der hier betrachteten Pyridinverbindungen zu fixieren [66,86,88]: da in der Komplexstruktur Magnet- und Molekülachse nicht zusammenfallen [68,69], sollte dies in der Berechnung der LIS - Werte nicht vorgegeben sein. Läßt man die Wahl der optimalen Lanthanid - Position nämlich offen, dann findet man diese Annahme nicht bestätigt [56], wie auch die eigenen Rechnungen gezeigt haben. Diesen Berechnungen liegt als statistisches Unterscheidungskriterium alternativer Strukturen einer LIS - Messung der Hamilton - Agreementfaktor zu grunde [93,94], der in beiden skizzierten Berechnungsweisen angewendet wird.

Eine wesentliche Vereinfachung der experimentellen Meßtechnik stellt die Bestimmung der relativen LIS - Werte dar [73], weil sowohl auf die aufwendigen Konzentrationsbestimmungen als auch auf die notwendig hohen Ansprüche an die Reinheit der eingesetzten Substanzen verzichtet werden kann. Darüberhinaus ist dabei die Frage nach der Stöchiometrie der Addukte nur dann von Interesse, wenn sieben- und achtfach koordinierte $Eu(L)_3$/(Substrat) - Addukte nebeneinander vorliegen [80]. Dieses Problem scheint jedoch weitgehend gelöst, da selbst bei schwachen adduktbildenden Partnern bei kleinen Konzentrationsverhältnissen LS_2 - Stöchiometrie gefunden wurde [78].

Mit den relativen LIS - Werten ist es jedoch nicht möglich,

realistische Konstanten K in den Berechnungen nach Gl. 3.1. zu bestimmen, da sie immer um den Faktor $m_i(abs)/m_i(rel)$ zu klein erhalten werden, so daß ich wegen der Bedeutung der Konstanten den Aufwand konzentrationsbestimmter LIS - Messungen empfehle, soweit eine quantitative Auswertung der experimentellen Meßergebnisse beabsichtigt ist.

LIS - Experimente mit äquimolaren Substratmischungen ermöglichen die Bestimmung relativer Adduktbildungskonstanten und damit die Berechnung der Einzelbeiträge funktioneller Gruppen in polyfunktionellen Verbindungen [86]. Damit ist möglicherweise ein neues, breites Anwendungsgebiet der LIS - Messungen eröffnet.

Allen mir bekannten, bisher ausgeführten Arbeiten, in denen die nach Gl. 3.1. berechneten mit den experimentellen LIS - Werten korreliert wurden, verzichteten auf eine detaillierte Betrachtung der in der Rechnung erhaltenen Konstanten. Dies verwundert, da ohne eine kritische Untersuchung ihres Verhaltens in systematischen Berechnungsreihen eine Aussage - vor allem bei Substraten mit geringer Anzahl unabhängiger Meßpunkte - an hand nur eines Ergebnisses leicht Zufallscharakter haben kann.

Die Anwendung dieser Methode zur Untersuchung von Strukturen gelöster, organischer Moleküle ist an vielen Beispielen beschrieben worden [56], doch mit den in dieser Arbeit geschilderten Ergebnissen läßt sich feststellen, daß es keine allgemein gültigen Kriterien zur erfolgversprechenden Anwendung dieser Methode auf bestimmte Problemstellungen gibt. Erst das Experiment, seine Auswertung und genaue Analyse erlauben Aussagen über die Lösungsmöglichkeiten des konkreten Problems.

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1. Allgemeines

4.1.1. Geräte

Die IR - Spektren wurden von Frau U. Förstel[x] mit den Spektrographen 021 und 221 der Firma Perkin - Elmer als KBr - Presslinge aufgenommen.

Die ^{1}H - NMR - Spektren wurden am A 60 der Firma Varian gemessen.

Die ^{13}C - NMR - Spektren wurden im PFT - Verfahren am WP 80 oder HFX 90 der Firma Bruker von Herrn B. Meier[x] aufgenommen. Als Lösungsmittel bzw. Locksignal diente in allen Fällen $CDCl_3$ mit TMS als internem Standard.

Die Massenspektren wurden von den Herren Roland Müller[x] und Hans Bartholomä[x] am MS 9 der Firma AEI und MAT 711 A der Firma Varian vermessen.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des chemischen Institutes der Universität Tübingen von Herrn J. Wurmstich[x] an einem Elemental Analyzer, Modell 1104, der Firma Carlo Erba durchgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi - Schmelzpunktapparat, nach Dr. Tottoli, bestimmt und ebenso wie die Siedepunkte nicht korrigiert.

Die Computerberechnungen wurden mit dem Computer TR 440 der Firma Telefunken am EDV - Zentrum der Universität Tübingen ausgeführt.

4.1.2. Chemikalien

Der Großteil der eingesetzten Chemikalien war in der institutsinternen Chemikalienausgabe zu erhalten.
Darüberhinaus wurden folgende Chemikalien und Lösungsmittel verwendet:

2-Aminopyridin
3-Aminopyridin
4-Aminopyridin
iso-Amylnitrit
Chloroform-d_1 für die ^{1}H - NMR - Spektroskopie
Eu(fod)$_3$, nicht deuteriert, für die ^{1}H - NMR - LIS -Messung
MN-Kieselgel 60 (70 - 230 mesh) für die Säulenchromatographie von: Macherey Nagel und Co.
Kieselgel 60 F 254 Fertigplatten
Die angegebenen Substanzen stammen - soweit nicht anders vermerkt - von der Firma Merck.

x Den genannten Personen möchte ich hiermit an dieser Stelle für ihre Bemühungen danken.

4.2. Darstellung der Mesitylpyridine

4.2.1. Allgemeine Vorschrift [84]

Analog der Vorschrift von J.I.D. Cadogan [84] zur Darstellung von 3-Phenylpyridin wurden in einen 1 ltr. Kolben mit Rückflußkühler, Magnetrührer und Heizbad 10 g (0.106 Mol) Aminopyridin und 28 ml (24.8 g, 0.210 Mol) iso-Amylnitrit zu 250 ml Mesitylen gegeben.
Unter Rühren wurde das Reaktionsgemisch langsam erwärmt - die erste Gasentwicklung setzte bei ca. 80°C ein - und eine Stunde unter gleichmäßiger N_2-Entwicklung bei 100°C gehalten. Ein kurzes Aufheizen auf ungefähr 160°C beendete die Reaktion. Die dunkelrotbraune Reaktionslösung wurde am Rotverdampfer auf ca. 20 ml eines viskosen, nahezu schwarzen Öls eingeengt, in 25 ml Benzol aufgenommen und über ein SiO_2/Cyclohexan - Kurzsäule mit Benzol eluiert. Dieser Trennungsschritt wurde bis zur Hellgelbfärbung der gesuchten Fraktion wiederholt. Zur Gewinnung der DC-reinen Substanz wurde mit Petroläther (60-90) umkristallisiert bzw. vakuumdestilliert, siehe Tab. 4.1.

4.2.2. Spezielle Aufarbeitungsbedingungen und Eigenschaften der Mesitylpyridine

Die für die einzelnen Mesitylpyridine benötigten Reinigungsschritte sowie ihre Eigenschaften sind in Tabelle 4.1. zusammengestellt.

Tabelle 4.1. Spezielle Aufarbeitungsbedingungen und Eigenschaften der Mesitylpyridine (MPY)

		2-MPY	3-MPY	4-MPY
Reinigung über Kurzsäule: Häufigkeit		dreimal	zweimal	zweimal
Eluatvolumen		20 ltr	30 ltr	15 ltr
Umkristallisation in PÄ (60-90°C): Häufigkeit		erfolglos	20 mal	3 mal
Vakuumdestillation: 80-85°C/0.1 mm Hg		dreimal, ohne Erfolg	-	-
Ausbeute: roh		2 ml	3.8 g, 19.3 %	4.3 g, 20.5 %
rein		-	2.5 g, 12. %	3.6 g, 17.2 %
Schmelzpunkt		-	49°C	78°C
Siedepunkt		80-85°C/0.1mmHg	-	-
Farbe		hellgelb	weiss	weiss
Elementaranalyse: $C_{14}H_{15}N$, Mg = 197.3				
berechnet	C	85.28		
	H	7.61	dto.	dto.
	N	7.11		
gefunden	C	78.10 77.19	84.97	85.62
	H	6.90 6.75	7.74	7.55
	N	10.62 10.42	7.12	7.10

4.2.3. Spektren

Tabelle 4.2. Daten zu den ^{1}H - NMR - Spektren von 3- und 4-Mesitylpyridin (MPY), Angaben in ppm relativ zum internen Standard TMS = 0, Messung in $CDCl_3$ als Lösungsmittel, Kernbezifferung wie in Abbildung 3.6.

Pyridin

Verbindung	H 1	H 5	H 2/3
3 - MPY	8.54-8.62 (m)[b]	8.42-8,45 (m)	7.24-7.56 (m)
4 - MPY	8.61-8.68 (m)	8.61-8.68 (m)	7.03-7.10 (m)

Mesitylen

Verbindung	H 6	H 7	H 8
3 - MPY	1.99 (s)[b]	6.95 (s)	2.33 (s)
4 - MPY	1.98 (s)	6.94 (s)	2.32 (s)

a) für 4-MPY ist H 2 = H 4; für 3-MPY überlagern sich die Multipletts von H 2 und H 3,
b) Signalmultiplizitäten: m = Multiplett, s = Singulett.

Tabelle 4.3. Daten zu den ^{13}C - NMR - Spektren, Legende siehe Tab. 4.2., zusätzliche Kerne: C(P) und C(M) = Ringverknüpfung, o-C und p-C entsprechend der Stellung im Mesitylsubstiuenten

Pyridin

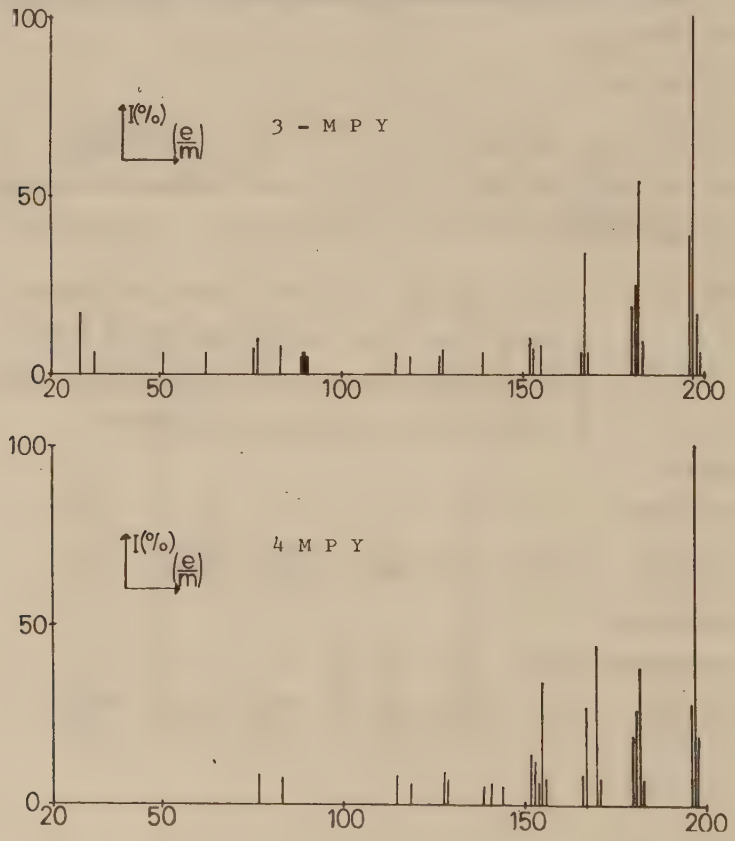
Verbindung	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C(P)
3 - MPY	147.8	123.0	135.8	134.7	150.1	C 4
4 - MPY	149.6	124.3	149.0	124.3	149.6	C 3

Mesitylen

Verbindung	C(M)	o-C	C 7	p-C	C 6	C 8
3 - MPY	137.2	136.4	128.1	136.7	20.5	20.8
4 - MPY	137.0	134.5	128.0	135.8	20.1	20.6

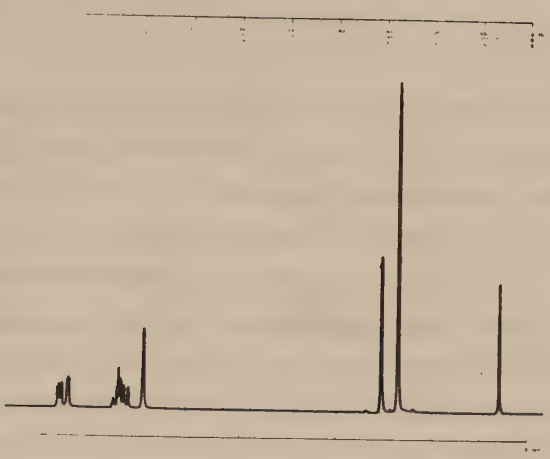
Die Zuordnung der Protonen-Signale war bis auf H 2/3 von 3-MPY problemlos mit den in 85) angegebenen Werten möglich. Die sich überlagernden Multipletts von H 2 und H 3 im 3-MPY wurden durch Korrelation der entsprechenden LIS - Werte mit den nach Gleichung 3.1. berechneten ermittelt.
Die ^{13}C - Verschiebungen wurde mit Inkrementwerten [110] analoger Substituenten berechnet und mit den experimentellen verglichen und danach sowie mit Hilfe der gemessenen Intensitäten zugeordnet.

Massenspektren von 3- und 4-Mesitylpyridin: M^+ = 197 e/m

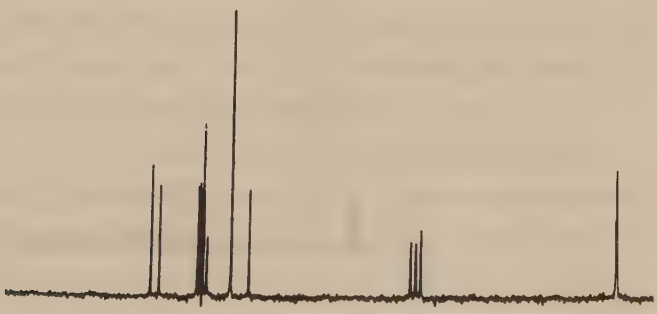


Spektren von 3-Mesitylpyridin

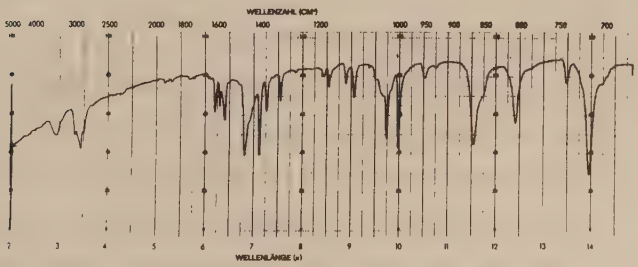
^{1}H - NMR



^{13}C - NMR



IR

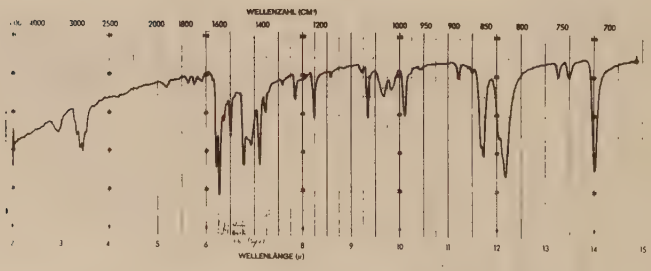


Spektren von 4-Mesitylpyridin

^{1}H - NMR

^{13}C - NMR

IR



5. ZUSAMMENFASSUNG

Für die Anwendung der Mesitylgruppe als ^1H - NMR - Ringstromsonde [1 - 6] ist es zur Ortsbestimmung der ortho-Methylgruppen im Magnetfeld des Ringstromes des betrachteten Aromaten notwendig, die Verdrillung zwischen den Ringebenen des Mesitylens sowie des Aromaten zu kennen.

Im Gaszustand wurde deshalb die Struktur des 4-Fluor-2',4',6'-trimethylbiphenyls durch Auswertung einer Elektronenbeugungsmessung bestimmt. Der gefundene Verdrillungswinkel, allgemein von der Anzahl, Art und Größe der zur Ringverknüpfung orthoständigen Substituenten abhängig [8], war mit 77.5(1)° um 6.5° kleiner als der für die analoge Jodverbindung im festen Zustand bestimmte Winkel von 84(1)°. Im Gegensatz zu allen bisher bekannten Untersuchungsergebnissen wurde damit für das freie Molekül im Gaszustand ein kleinerer Verdrillungswinkel ermittelt als im Kristallverband. Dieses überraschende Ergebnis ist auf Packungseffekte im Kristallgitter zurückzuführen. Der Winkel der ortho-Methylgruppen auf der dem Benzol zugewandten Seite ist in der Mesitylringebene auf 124.9(0.6)° gedehnt, während der Abstand zwischen den Ringen mit 1.488(9) Å praktisch mit dem für das unsubstituierte Biphenyl bei einem um 35.5° kleineren Verdrillungswinkel gefundenen Wert von 1.489 Å übereinstimmt [35,53]. Diese Daten sprechen auf der Basis der Strukturermittlung durch Elektronenbeugung mittels Bestimmung der interatomaren Abstände für die Annahme, daß nicht Konjugationseffekte, sondern vielmehr die Wahl der

Strukturvariablen in der Auswertung der Meßergebnisse die Größe des Ring-Ring - Abstandes bestimmen.

Zur Untersuchung des Verdrillungswinkels in flüssiger, d.h. gelöster Phase wurden ^1H - NMR - LIS - Messungen an 3- und 4-Mesitylpyridinen (MPY) mit $Eu(fod)_3$ als Shift-Reagenz ausgeführt und ausgewertet. Die dafür erstmals synthetisierten Verbindungen wurden wegen ihrer Basizität und relativ geringen räumlichen Ausdehnung für dieses Experiment gewählt. Die Ermittlung der absoluten, extrapolierten LIS - Werte zeigten für 4-Mesitylpyridin mit 5 verschiedenen Protonen eine symmetrische, für 3-Mesitylpyridin mit 7 verschiedenen Protonen eine asymmetrische induzierte Verschiebung der Pyridinprotonen. Messungen an äquimolaren Gemischen - 4-Fluor-2',4',6'-trimethylbiphenyl/3-MPY und 3-MPY/4-MPY - zeigten einerseits keine Mischungseffekte durch die LIS - inerte Fluorverbindung, andererseits aber eine 1.5 - fache Adduktbildungsfähigkeit des 4- gegenüber dem 3-Mesitylpyridin. Sowohl elektronische als auch sterische Effekte erklären dieses Ergebnis.

Absolute wie auch relative LIS - Werte stimmen mit den in der Literatur veröffentlichten Werten analoger Pyridinderivate gut überein. Wegen der Unabhängigkeit der relativen LIS - Werte vom $Eu(fod)_3$/Substrat - Konzentrationsverhältnis und deren relativer Adduktbildungsstärke - bezogen auf andere LIS - Systeme - läßt sich dabei auf eine 1:2 - Stöchiometrie der im Experiment gemessenen Addukte schließen.

In der Korrelation der gemessenen und der nach der McConnell-Robertson - Gleichung berechneten LIS - Werte ist keine sig-

nifikante Bestimmung des Verdrillungswinkels möglich. Die Dominanz der stark induktiv verschobenen Signale der ortho-Pyridinprotonen unterdrückt den Einfluß der wesentlich schwächer induzierten, verdrillungswinkelabhängigen LIS - Werte der Mesitylgruppenprotonen.

Die in der Korrelationsrechnung als Skalierungsfaktor fungierende Konstante K der genannten Gleichung (3.1.) ist auf grund ihrer Abhängigkeit von der in der Rechnung optimierten Lage des Verschiebungszentrums - relativ zum fixierten Substrat - ein Maß für die Vertrauenswürdigkeit der Rechnung, und zwar substantiell und nicht statistisch wie der Agreementfaktor. Auf der Basis der in dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen läßt sich keine allgemeine Regel für die Anwendbarkeit der LIS - Methode zur Strukturaufklärung organischer, gelöster Moleküle aufstellen, die über den hier gesteckten Rahmen hinausginge. Erst das Experiment bzw. seine Auswertung zeigen, ob eine gegebene Problemstellung erfolgreich gelöst werden kann.

6. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. 81, 150 (1969).

2) B. Bock, K. Flatan, H. Junge, M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. 83, 239 (1971).

3) B. Bock, M. Kuhr und H. Musso, Chem. Ber. 109, 1184 (1976).

4) F. Hack, Dissertation, Universität Tübingen 1974.

5) G. Häfelinger, F. Hack und G. Westermayer, Chem. Ber. 109, 833 (1976).

6) G. Häfelinger, F. Hack und G. Westermayer, Chem. Ber. 111, 1323 (1978).

7) G. Häfelinger und J. Strähle, Z. Naturforsch., Teil B 31, 1155 (1976).

8) K. Zeitz, H. Oberhammer und G. Häfelinger, Z. Naturforsch., Teil B 32, 420 (1977).

9) M. Beyer, Dissertation, Universität Tübingen 1979.

10) G.P. Charbonneau und Y. Delugeard, Acta Cryst. B 32, 1420 (1976).

11) G.B. Robertson, Nature (London) 191, 593 (1961).

12) J. Trotter, Acta Cryst. 14, 1135 (1961).

13) A. Hargreaves und S.H. Rivi, Acta Cryst. 15, 365 (1962).

14) S.C. Wallwork und H.M. Powell, Nature (London) 167, 1072 (1951).

15) N.A. Akhmed, M.S. Farag und A. Amin, Zh. Strukt. Khim. 12, 728 (1971).

16) H.H. Sutherland und M.J. Mottram, Acta Cryst. B 28, 2212 (1972).

17) E.G. Boonstra, Acta Cryst. 16, 816 (1963).

18) G. Casalone, A. Garezzotti und M. Simonetta, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 342.

19) G. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli und M. Simonetta, Acta Cryst. B 25, 1741 (1969).

20) H.H. Sutherland und T.G. Hey, Acta Cryst. B 25, 2385 (1969).

21) S.A. Chawdhury, A. Hargreaves und R.A.L. Sullivan, Acta Cryst. B 24, 1222 (1968).

22) T.K. Halstead, H.W. Spiess und U. Haeberlein, Molecular Physics 31, 1569 (1976).

23) P. Kronebusch, W.B. Gleason und D. Britton, Cryst. Struct. Commun. 5, 17 (1976); CA 84, 114 616 v.

24) B.F. Pedersen, Acta Cryst. B 31, 2931 (1975).

25) N.N. Neronova, Zh. Struct. Khim. 9, 147 (1968).

26) C. Rømming, H.M. Seip und I.-M. Aanesen, Acta chem. scand. A 26, 507 (1974).

27) H.H. Sutherland, J.H.C. Hogg und D.J. Williams, Acta Cryst. B 30, 1562 (1974).

28) D.W. Young, P. Tollin,und H.H. Sutherland, Acta Cryst. B 24, 161 (1968).

29) H.H. Sutherland und T.G. Hey, Acta Cryst. B 24, 1207 (1968).

30) H.H. Sutherland und T.G. Hey, zitiert in 27).

31) H.H. Sutherland, Acta Cryst. B 25, 171 (1969).

32) H.H. Sutherland, Acta Cryst. B 26, 1217 (1970).

33) F. Fowweather und A. Hargreaves, Acta Cryst. 3, 81 (1950).

34) F. Fowweather, Acta Cryst. 5, 820 (1952).

35) A. Almenningen und O. Bastiansen, Kgl. Danske Norske Videnskat Selskab Skrifter 4, 1 (1958); CA 53, 119 177e, (1959).

36) O. Bastiansen und A. Skancke, Acta chem. scand. 21, 587 (1967).

37) O. Bastiansen und L. Smedvik, Acta chem. scand. 8, 1593 (1954).

38) A. Almenningen, A.O. Hartmann und H.M. Seip, Acta chem. scand. 22, 1013 (1968).

39) O. Bastiansen, Acta chem. scand. 4, 926 (1950).

40) W. Niederberger, P. Diehl und L. Lunnazzi, Molecular Physics 26, 571 (1973).

41) L.D. Field, S. Sternhell und A.S. Tracey, J. Amer. chem. Soc. 99, 5249 (1977).

42) A. d'Annibale, L. Lunnazzi, A.C. Boicelli und D. Macciantelli, J. chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 1396.

43) L. Lunnazzi und D. Macciantelli, Gazz. chim. ital. 105, 657 (1975).

44) J.W. Emsley, D.S. Stephenson, J.C. Lindon, L. Lunnazzi und S. Pulga, J. chem. Soc., Perkin Trans. I, 1975, 1541.

45) S.H. Bauer, Diffraction of Electrons by Gases, in: Physical Chemistry, an Advanced Treatise, Vol. IV, Chapter 14, p. 741, Academic Press, New York 1970.

46) J. Haase, Z. Naturforsch., Teil A 21, 187 (1966).

47) L. Bewilogua, Phys. Zs. 32, 740 (1931).

48) J. Karle und I.L. Karle, J. chem. Physics 18, 957 (1950).

49) M. Born, Z. Physik 37, 863; 38, 803 (1926).

50) V.P. Spiridonov, N.G. Rambidi und N.V. Alekseev, Zh. Struct. Khim. 4, 717 (1967) (engl. Übersetzung).

51) W. Zeil, J. Haase und L. Wegmann, Z. Instrumentenk. 74, 84 (1966).

52) P.G. Guest, Numerical Methods of Curve Fitting, Cambridge, University Press 1961.

53) O. Bastiansen und M. Traetteberg, Tetrahedron 17, 147 (1962).

54) R.E. Sievers, Ed., Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents, Academic, New York, 1973.

55) J. Reuben, Progr. in NMR Spectrosc. 1973, 1.

56) O. Hofer, Topics in Stereochem. 9, 111 (1976).

57) C.C. Hinckley, J. Amer. chem. Soc. 91, 5160 (1969).

58) M. McConnell und R.E. Robertson, J. chem. Phys. 29, 1361 (1958).

59) J. Selbin, N. Ahmad und N. Baccha, Inorg. Chem. 10, 1383 (1971).

60) Ch.S. Springer, Jr., D.W. Week und R.E. Sievers, Inorg. Chem. 6, 1105 (1967).

61) J.J. Uebel, C. Pacheco und R.M. Wing, Tetrahedron Lett. 1973, 4383.

62) K. Ajisaka und M. Kainosho, J. Amer. chem. Soc. 97, 330 (1975).

63) R.v. Ammon und R.D. Fischer, Angew. Chem. 84, 737 (1972).

64) R.E. Cramer, R. Dubois und K. Seff, J. Amer. chem. Soc. 96, 4125 (1974).

65) M. Witanowski, L. Stefaniak und H. Januszewski, Chem. Commun. 1971, 1573.

66) O.A. Gansow, P.A. Loeffler, R.E. Davis, R.E. Lenkinski M.R. Willcott, III, J. Amer. chem. Soc. 98, 4250 (1976).

67) W.DeW. Horrocks, Jr., und J.P. Sipe,III, Science 177, 994 (1972).

68) W.DeW. Horrocks, Jr., J.P. Sipe, III und J.R. Luber, J. Amer. chem. Soc. 93, 5258 (1971).

69) R.E. Cramer und K. Seff, Chem. Commun. 1972, 400.

70) W.DeW. Horrocks, J. Amer. chem. Soc. 96, 3022 (1974).

71) I. Armitage, G. Dunsmore, L.D. Hall und A.G. Marshall, Canad. J. Chem. 50, 2119 (1972).

72) B.L. Shapiro und M.D. Johnston, Jr., J. Amer. chem. Soc. 94, 8185 (1972).

73) K. Roth und D. Rewicki, Kontakte (Merck) 1978, Heft 2, 9.

74) J. Reuben und S. Leigh, J. Amer. chem. Soc. 94, 2789 (1972).

75) M. Hirayama, E. Edagawa und Y. Hangy, Chem. Commun. 1972, 1343.

76) C.S. Springer, A.H. Bruder, S.R. Tanny, M. Pickering und H.A. Rockefeller, in 54).

77) R.E. Cramer, R. Dubois und Ch.K. Furuike, Inorg. Chem. 14, 1005 (1975).

78) J.W.M. DeBoer, C.W. Hilbers und E. DeBoer, J. Magnet. Reson. 25, 437 (1977).

79) R.E. Rondeau und R.E. Sievers, J. Amer. chem. Soc. 93, 1522 (1971).

80) D.J. Raber, M.D. Johnston, Jr., C.M. Campbell, Ch.M. Janks und P. Sutton, Org. Magnet. Reson. 11, 323 (1978).

81) J.W. Apsimon, H. Beierbeck und A. Fruchier, Org. Magnet. Reson. 8, 483 (1976).

82) Methoden der organ. Chemie (Houben - Weyl), Bd. X/3, S. 53 ff, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

83) E. Bamberger, Annalen 305, 308 (1899).

84) J.I. Cadoga, J. chem. Soc. 1962, 4257.

85) H. Günther, NMR - Spektroskopie, S. 29, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

86) Y. Nagawa, M. Ono, M. Hirota, Y. Hamada und I. Takeuchi, Bull. chem. Soc. Japan, 49, 1322 (1976).

87) G. Beech und R.J. Morgan, Tetrahedron Letters 12, 973 (1974).

88) G. Gacel, M.C. Fournie-Zaluski und B.P. Roques, J. Heterocycl. chem. 12, 623 (1975).

89) H.C. Brown und X.R. Mihm, J. Amer. chem. Soc. 77, 1723 (1955).

90) A.R. Katritzky und P. Simmons, J. chem. Soc. 1960, 1511.

91) R.E. Cramer und R.B. Maynard, J. Magnet. Reson. 31, 295 (1975).

92) W.C. Hamilton, Acta Cryst. 18, 502 (1965).

93) M.R. Willcott III, R.E. Lenkinski und R.E. Davis, J. Amer. chem. Soc. 94, 1742 (1972).

94) R.E. Davis und M.R. Willcott III, J. Amer. chem. Soc. 94, 1744 (1972).

95) H.J. Schneider und E.F. Weigand, Tetrahedron 31, 2125 (1975).

96) H.J. Schneider, M. Lonsdorfer und E.F. Weigand, Org. Magnet. Reson. 8, 363 (1976).

97) U. Plücken, Dissertation in Vorbereitung, Universität Tübingen.

98) B. Bak, L. Hansen-Nygaard und J. Rastrup-Andersen, J. Mol. Spectr. 2, 361 (1958).

99) R.C. Long, Jr., und J.H. Goldstein, Org. Magnet. Reson. 9, 148 (1977).

100) T. Yamane, Statistik, Fischer Taschenbuch Verlag GmbH, Frankfurt am Main 1976.

101) G. Häfelinger, persönliche Mitteilung

102) Ch.N. Reilley, B.W. Good und R.D. Allendoerfer, Analytic. Chem. 48, 1446 (1976).

103) J.D. Roberts, G.E. Hawkes, J. Husar, A.W. Roberts und D.W. Roberts, Tetrahedron 30, 1833 (1974).

104) R.M. Wing, J.J. Uebel und K.K. Andersen, J. Amer. chem. Soc. 95, 6046 (1973).

105) J.W. ApSimon und H. Beierbeck, Tetrahedron Letters 1973, 581.

106) J.W. ApSimon, H. Beierbeck und J.K. Saunders, Canad. J. Chem. 51, 3874 (1973).

107) A.D. Trifunac und J.J. Katz, J. Amer. chem. Soc. 96, 5233 (1974).

108) H.L. Ammon, P.H. Mazzacchi, W.J. Kopecky, H.J. Tamburin und P.H. Watts, Jr., J. Amer. chem. Soc. 95, 1968 (1973).

109) G.E. Hawkes, D. Leibfritz, D.W. Roberts und J.D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 95, 1659 (1973).

110) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Strukturaufklärung organischer Verbindungen, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1976.

A N H A N G

Tabelle 2.2. Experimentelle Gesamtstreuintensitäten $I_{tot}^{exp}(s)$ und atomarer Untergrund $I_u(s)$ in Abhängigkeit vom Streuparameter s für Z3/Z9 - Plattenpaar, Elektronenbeugung an 4-Fluorphenylmesitylen

s/5	$I_{tot}^{exp}(s)$	$I_u(s)$	s/5	$I_{tot}^{exp}(s)$	$I_u(s)$	s/5	$I_{tot}^{exp}(s)$	$I_u(s)$
7	2.261	1.779	45	1.575	1.519	82	1.241	1.261
8	2.182	1.944	46	1.527	1.500	83	1.231	1.259
9	2.080	2.084	47	1.478	1.483	84	1.216	1.257
10	1.978	2.196	48	1.474	1.466	85	1.205	1.255
11	1.900	2.237	49	1.493	1.449	86	1.201	1.253
12	1.863	2.257	50	1.503	1.432	87	1.204	1.251
13	1.893	2.271	51	1.502	1.415	88	1.215	1.250
14	1.971	2.279	52	1.488	1.399	89	1.234	1.248
15	2.148	2.283	53	1.468	1.384	90	1.255	1.246
16	2.200	2.281	54	1.435	1.369	91	1.274	1.244
17	2.027	2.272	55	1.393	1.355	92	1.289	1.242
18	1.806	2.252	56	1.344	1.341	93	1.294	1.241
19	1.670	2.216	57	1.297	1.327	94	1.291	1.239
20	1.619	2.178	58	1.279	1.321	95	1.281	1.237
21	1.606	2.146	59	1.257	1.319	96	1.264	1.235
22	1.615	2.117	60	1.238	1.315	97	1.249	1.234
23	1.700	2.090	61	1.223	1.312	98	1.237	1.232
24	1.889	2.065	62	1.216	1.309	99	1.226	1.230
25	2.150	2.042	63	1.222	1.307	100	1.221	1.229
26	2.387	2.021	64	1.247	1.304	101	1.219	1.228
27	2.533	2.001	65	1.275	1.301	102	1.217	1.227
28	2.575	1.979	66	1.308	1.298	103	1.215	1.226
29	2.516	1.956	67	1.345	1.296	104	1.213	1.226
30	2.358	1.929	68	1.370	1.293	105	1.213	1.226
31	2.164	1.895	69	1.375	1.291	106	1.213	1.226
32	1.960	1.859	70	1.360	1.288	107	1.214	1.226
33	1.796	1.826	71	1.331	1.286	108	1.214	1.227
34	1.688	1.797	72	1.305	1.283	109	1.213	1.227
35	1.596	1.767	73	1.289	1.281	110	1.214	1.228
36	1.535	1.738	74	1.285	1.278	111	1.216	1.229
37	1.501	1.710	75	1.286	1.276	112	1.219	1.230
38	1.500	1.684				113	1.226	1.231
39	1.510	1.658	76	1.284	1.273	114	1.234	1.232
40	1.519	1.632	77	1.281	1.271	115	1.243	1.233
41	1.532	1.608	78	1.274	1.268	116	1.254	1.235
42	1.549	1.584	79	1.266	1.267	117	1.259	1.236
43	1.569	1.561	80	1.256	1.265	118	1.263	1.237
44	1.590	1.539	81	1.248	1.263	119	1.260	1.238

Tabelle 2.2. (Fortsetzung)

s/5	$I_{tot}^{exp}(s)$	$I_u(s)$
120	1.255	1.240
121	1.251	1.242
122	1.249	1.244
123	1.247	1.246
124	1.247	1.249
125	1.248	1.252
126	1.248	1.255
127	1.247	1.257
128	1.246	1.260
129	1.248	1.263
130	1.251	1.266
131	1.256	1.269
132	1.263	1.273
133	1.271	1.276
134	1.277	1.279
135	1.282	1.282
136	1.287	1.285
137	1.292	1.288
138	1.295	1.291
139	1.299	1.294
140	1.302	1.296
141	1.306	1.298
142	1.307	1.300
143	1.308	1.301
144	1.308	1.302
145	1.307	1.303
146	1.306	1.303
147	1.305	1.304
148	1.305	1.305
149	1.304	1.305
150	1.301	1.306
151	1.298	1.306
152	1.295	1.306
153	1.293	1.306
154	1.292	1.306
155	1.296	1.306
156	1.299	1.306
157	1.304	1.306
158	1.308	1.306
159	1.311	1.306
160	1.311	1.306
161	1.312	1.306
162	1.313	1.306
163	1.312	1.305
164	1.311	1.304
165	1.310	1.303
166	1.309	1.302
167	1.309	1.303
168	1.311	1.305
169	1.312	1.309

Tabelle 2.3. Experimentelle Gesamtstreuintensitäten $I_{tot}^{exp}(s)$ und atomarer Untergrund $I_u(s)$ in Abhängigkeit vom Streuparameter s für Z4/Z10 - Plattenpaar, Elektronenbeugung an 4-Fluorphenylmesitylen

s/5	$I_{tot}^{exp}(s)$	$I_u(s)$	s/5	$I_{tot}^{exp}(s)$	$I_u(s)$	s/5	$I_{tot}^{exp}(s)$	$I_u(s)$
7	2.092	1.677	52	1.352	1.270	97	1.813	1.788
8	2.072	1.851	53	1.337	1.257	98	1.798	1.787
9	1.988	2.010	54	1.307	1.244	99	1.785	1.787
10	1.854	2.081	55	1.268	1.231	100	1.777	1.786
11	1.768	2.100	56	1.223	1.218	101	1.772	1.786
12	1.738	2.104	57	1.182	1.206	102	1.773	1.786
13	1.757	2.100	58	1.797	1.860	103	1.769	1.786
14	1.833	2.090	59	1.772	1.858	104	1.766	1.786
15	1.982	2.075	60	1.748	1.856	105	1.766	1.787
16	2.011	2.055	61	1.730	1.854	106	1.766	1.787
17	1.810	2.033	62	1.723	1.852	107	1.767	1.788
18	1.570	2.004	63	1.734	1.849	108	1.767	1.790
19	1.503	1.984	64	1.765	1.847	109	1.767	1.791
20	1.454	1.944	65	1.804	1.845	110	1.768	1.792
21	1.437	1.919	66	1.850	1.843	111	1.771	1.794
22	1.444	1.898	67	1.906	1.841	112	1.777	1.795
23	1.522	1.881	68	1.944	1.839	113	1.787	1.797
24	1.690	1.867	69	1.953	1.837	114	1.803	1.799
25	1.931	1.852	70	1.930	1.835	115	1.819	1.801
26	2.162	1.835	71	1.893	1.833	116	1.832	1.803
27	2.303	1.816	72	1.858	1.832	117	1.841	1.805
28	2.335	1.794	73	1.845	1.830	118	1.845	1.807
29	2.276	1.769	74	1.842	1.828	119	1.842	1.810
30	2.154	1.745	75	1.847	1.826	120	1.835	1.813
31	1.975	1.719	76	1.846	1.824	121	1.829	1.816
32	1.782	1.689	77	1.842	1.822	122	1.826	1.819
33	1.632	1.662	78	1.832	1.820	123	1.825	1.822
34	1.530	1.630	79	1.816	1.818	124	1.824	1.825
35	1.443	1.603	80	1.804	1.816	125	1.825	1.828
36	1.384	1.576	81	1.794	1.814	126	1.822	1.831
37	1.355	1.549	82	1.782	1.812	127	1.820	1.834
38	1.359	1.526	83	1.768	1.811	128	1.819	1.837
39	1.372	1.501	84	1.751	1.809	129	1.820	1.840
40	1.381	1.478	85	1.738	1.807	130	1.819	1.844
41	1.395	1.458	86	1.736	1.805	131	1.823	1.847
42	1.405	1.439	87	1.739	1.803	132	1.834	1.851
43	1.422	1.417	88	1.753	1.801	133	1.842	1.854
44	1.436	1.397	89	1.781	1.799	134	1.849	1.857
45	1.432	1.380	90	1.809	1.798	135	1.856	1.860
46	1.392	1.362	91	1.834	1.797	136	1.864	1.864
47	1.340	1.345	92	1.855	1.795	137	1.870	1.868
48	1.330	1.329	93	1.866	1.794	138	1.876	1.872
49	1.351	1.315	94	1.859	1.792	139	1.883	1.876
50	1.363	1.300	95	1.849	1.791	140	1.891	1.879
51	1.360	1.285	96	1.832	1.789	141	1.897	1.883

Tabelle 2.3. (Fortsetzung)

s/5	$I_{tot}^{exp}(s)$	$I_u(s)$
142	1.901	1.886
143	1.902	1.888
144	1.903	1.890
145	1.901	1.892
146	1.900	1.894
147	1.897	1.895
148	1.895	1.896
149	1.892	1.896
150	1.888	1.897
151	1.885	1.897
152	1.880	1.897
153	1.878	1.897
154	1.877	1.896
155	1.879	1.896
156	1.883	1.895
157	1.890	1.894
1 8	1.894	1.893
159	1.899	1.893
160	1.903	1.892
161	1.903	1.892
162	1.901	1.891
163	1.899	1.890
164	1.899	1.890
165	1.900	1.891
166	1.900	1.892
167	1.902	1.894
168	1.903	1.897
169	1.905	1.901
170	1.906	1.906

Mein Dank gilt meinen akademischen Lehrern:
der Frau Professor Dr. S. Kemmler-Sack
und den Herren Professoren
E. Bayer, E. Breitmaier, G. Häfelinger, H.P. Hagenmaier, G. Jung, G. Kortüm, H. Krüger, W. Kraus, E. Lindner, H. Mauser, E. Müller, H. Oberhammer, D. Oelkrug, G. Opitz, H. Pauschmann, G. Pausewang, A. Rieker, W. Rundel, W. Rüdorff, W. Schweitzer, F.F. Seelig, J. Strähle, E. Stumpp, H. Suhr, W. Voelter und W. Zeil.

Lebenslauf

16.9.1946	Geburt als Sohn des Finanzbeamten Herbert Zeitz und seiner Frau Lieselotte, geb. Möllers, in Münster/Westfalen
April 1953	Einschulung in die St. Mauritz-Volksschule in Münster/W
April 1957	Fortsetzung meiner schulischen Bildung am städtischen Ratsgymnasium zu Münster/W
1.2.1966	Schulabschluß mit Abitur
1.4.1966 - 31.3.1968	Ableistung einer zweijährigen Dienstzeit bei der Bundeswehr
Mai 1968	Immatrikulation an der Universität Tübingen im Studienfach Chemie
7.11.1970	Heirat mit Angelika, geb. Bothe
6.4.1971	Abschluß der Vordiplomprüfung
Mai 1974	Ablegung der mündlichen Hauptdiplomprüfung
30.6.1975	Diplomprüfung in Chemie abgelegt mit der Arbeit: 'Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von Mesitylendithiocarbonsäure und ihrer Derivate'.
2.11.1978	Ehescheidung
Januar 1976 - November 1978	Experimenteller Teil der hier vorliegenden Arbeit, die am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Günter Häfelinger angefertigt wurde:"Untersuchungen zur Änderung des Verdrillungswinkels mesitylsubstituierter Aromaten in Abhängigkeit vom Aggregatzustand".

Offsetdruck
GmbH & Co. KG
86 Bamberg Hohe-Kreuz-Str 9b

M. SCHADEL
Tel. 0951/54414 + 58461